

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CHAVENTON

1^{re} THÈSE

“ CONTRIBUTION EXPÉRIMENTALE A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
DE RÉSONANCE DANS LA RÉGION DU 1^{er} HARMONIQUE
ASYMÉTRIQUE DE VALENCE C-H DU GROUPEMENT MÉTHYLE
POUR LES MOLÉCULES DU TYPE X-CH₃ ”

2^{re} THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23-5 1962, devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS, *Président*

R. FREYMANN }
G. AMAT } *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CHAVENTON

1^{re} THÈSE

“ CONTRIBUTION EXPÉRIMENTALE A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
DE RÉSONANCE DANS LA RÉGION DU 1^{er} HARMONIQUE
ASYMÉTRIQUE DE VALENCE C-H DU GROUPEMENT MÉTHYLE
POUR LES MOLÉCULES DU TYPE X-CH₃ ”

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

1962, devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS, *Président*

R. FREYMANN }
G. AMAT } *Examineurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

DEPT. OF MATHEMATICS

UNIVERSITY OF PARIS

1. *Mathematics*
2. *Physics*
3. *Chemistry*
4. *Geology*
5. *Astronomy*
6. *Medicine*
7. *Law*
8. *Letters*
9. *History*
10. *Philosophy*
11. *Political Science*
12. *Economics*
13. *Social Science*
14. *Education*
15. *Art*
16. *Music*
17. *Religion*
18. *Language*
19. *Literature*
20. *Science*



1. *Mathematics*
2. *Physics*
3. *Chemistry*
4. *Geology*
5. *Astronomy*
6. *Medicine*
7. *Law*
8. *Letters*
9. *History*
10. *Philosophy*
11. *Political Science*
12. *Economics*
13. *Social Science*
14. *Education*
15. *Art*
16. *Music*
17. *Religion*
18. *Language*
19. *Literature*
20. *Science*

1. *Mathematics*
2. *Physics*
3. *Chemistry*
4. *Geology*
5. *Astronomy*
6. *Medicine*
7. *Law*
8. *Letters*
9. *History*
10. *Philosophy*
11. *Political Science*
12. *Economics*
13. *Social Science*
14. *Education*
15. *Art*
16. *Music*
17. *Religion*
18. *Language*
19. *Literature*
20. *Science*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.....M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CAGNARD	T Géophysique appliquée.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.	CUVILLIER	T Micropaléontologie.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	JUNG	T Pétrographie.
PREVOST	T Chimie organique.	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro-nique.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	WIEMANN	T Chimie organique et struc.
WYART	T Minéralogie et Cristal.	JACQUINOT	T Spectroscopie et phys:que céleste (Orsay-.
TEISSIER	T Zoologie.	VASSY	T Physique de l'atmosphère.
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay).	DESTOUCHES	T Théories Physiques.
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T Chimie générale.
MONNIER	T Physiologie générale.	HOCART	T Minéralogie et Cristallog.
PIVETEAU	T Paléontologie	J. P. MATHIEU	T Physique (Optique).
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T Zoologie (Orsay).
LAFFITTE	T Chimie générale.	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
FAVARD	T Géométrie supérieure.	FELDMANN	T Biologie Végétale marine.
COULOMB	T Physique du Globe.	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).
M ^{lle} COUSIN	T Biologie Animale (S.P.C.N.).	JOST	T Physiologie comparée.
CHRETIEN	T Chimie minérale.	FORTET	T Calcul des Probabilités et Physi-que mathématique.
DRACH	T Zoologie.	SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral.
KASTLER	T Physique E.N.S.).	CHOUARD	T Physiologie Végétale.
EPHRUSSI	T Génétique.	MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.).
RIVIERE	T Géologie S.P.C.N. et sédim.	BRELOT	T Calcul diff. et intégral.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.).	NORMANT	T Synthèse organique générale.
LUCAS R.	T Recherches Physiques.	BENARD	T Chimie Minérale.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T Optique appliquée.	DUGUE	T Statistiques Mathématiques.
MORAND	T Physique Enseignement.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.).	ULRICH	T Physiologie Végétale.
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides.	MARECHAL	T Optique théorique et Appl.
DANJON	T Astronomie.	KIRRMANN	T Théories Chimiques.
PETIT	T Biologie maritime.	CHADEFAUD	T Botanique.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmos.	M ^{lle} LE BRETON	T Physiologie de la nutrition.
GALLIEN	T Embryologie.	SALEM	T Mathématiques générales.
EICHHORN	T Botanique.	LELONG	T Applic. de l'analyse à la géométrie.
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.).	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.
M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie Physique.	EHRESMANN	T Topologie Algébrique.
THELLIER	T Physique du Globe.	FRANÇON	T Phys:que (S.P.C.N.).
L'HERITIER	T Biologie générale (Orsay).	GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.).
PONCIN	T Mécanique Générale.		
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres.		
QUELET	T Chimie Organique.		

PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	M ^{me} ALBE-FESSARD	Psychophysiologie.
ROCH	T Géologie.	FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay).
SCHATZMAN	T Astrophysique.	M. JULIA	Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
TERMIER	T Paléontologie stratig.	LENDER	T Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay.
ZAMANSKY	T Mathématiques générales.	MAGAT	Physico-chimie des radioéléments.
LENNUIER	T Physique (M.G.P.).	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
RIZET	T Génétique (Orsay).	MONOD	T Chimie du métabolisme.
ROUTHIER	T Géologie appliquée.	BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay).
M ^{me} TONNELAT	T Physique Théorique.	DE POSSEL	T Analyse numérique.
DIXMIER	T Mathématique (M.P.C.).	CHARLOT	T Chimie analytique.
SOUCHAY	T Chimie générale.	HAISSINSKY	T Radiochimie.
AIGRAIN	T Electrotechnique générale.	LEMEÉ	T Physiol. Vég. B.M.P.V. (Orsay).
BRUSSET	T Chimie systématique.	GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay).
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).	CHATELET M.	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.	JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY	Biologie Végétale (P.C.B.).	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
PIAUX	T Chimie (M.P.C.).	MICHEL L.	Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay).
BRUN	T Mécan. théorique des Fluides.	BERGERARD	Zoologie (Orsay).
LEDERER	T Chimie biologique.	BERTEIN	Electronique (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T Mathém. (Agrégation).	BOUSSIÉRES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
M ^{me} LELONG	T Mathématiques (E.N.S.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et Méc. Phys.
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).	ELLENBERGER	Géologie appli. s. le terrain.
COTTE	T Physique électricité.	FRANC	Biologie Animale (P.C.B.).
DUBOIS J. E.	T Chimie organique.	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.).	STOLKOWSKY	Physiologie générale.
MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay).	ACHER	Chimie Biol. (Orsay).
OLMER	T Energétique générale.	BAUDOIN	Biologie animale P.C.B.
ROUAULT	T Electricité (Orsay).	BEAUMONT	Biologie animale S.P.C.N.
GAUTHIER	T Mécanique appliquée.	BLAMONT	Géophysique Ionosphère.
BARCHEWITZ	T Chimie Physique.	BOURREAU	Botanique.
BROSSEL	T Physique atomique.	CURIE D.	Physique (M.G.P.).
BUSER	Physiologie comparée.	DURAND-DELGA	Géologie.
CAMUS	Physiologie Vég. B.M.P.V.	FREON	T Chimie organique (Orsay).
CASTAING	T Physique (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
CURIEN	T Minéralo. et Cristallog.	TORTRAT	Calcul des Probabilités.
MOISE	T Physiologie Vég. (Orsay).	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
NOIROT	Evolution des Etres Org.	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.).
PANNETIER	T Chimie générale (Orsay).	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie Théorique et à la Phys. Nucléaire.
POSSOMPES	T Zoologie.	M ^{lle} FOURCROY	Biol. Végétale (S.P.C.N.).
PULLMANN	T Chimie théorique.	M ^{me} CHOQUET-BRUHAT	T Méc. Analytique et Méc. céleste.
TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité.	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale.
TONNELAT	T Biologie Physico-chimique.	LWOFF	T Microbiologie.
VILLE	T Econométrie.	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. et Expérim.
WILLEMART	Chimie (P.C.B.).	LACOMBE	T Métallur. des métaux Nucl.
DODE	T Chimie (Orsay).	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay).
FREYMANN	T Recherches Physiques.	CABANNES	T Mécanique générale.
GUINOCHET	T Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
ROLLET	T Chimie (P.C.B.).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
M ^{lle} JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.	CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique.
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.	COMOLET	Mécanique des Fluides.
ARNOULT	T Electronique (Orsay).	CORABOEUF	Physiologie Animale.
CHAPELLE	T Physique (Orsay).	DELLOUE	Physique de l'exosphère.
DELANGE	T Mathématiques (Orsay).	GORENFLOT	Botanique II (Orsay).
DENY	T Mathématiques Génér. (Orsay).	HOUILLON	Biologie Animale P.C.B.
GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides.	JULLIEN J.	Chimie P.C.B.
LUCAS G.	T Géologie.	MALGRANGE	Tech. Math. de la Phys.
ALLARD	T Chimie Physique.	OLIVIER	Antropologie.
BERTHELOT	T Physique Fondamentale des hautes Energies (Orsay).	NOZERAN	T Botanique II (Orsay).
BRICART	T Météorologie et phys. de l'Atmosphère.	BLANC-LAPIERRE	Physique E.N.S. (Orsay).

SECRETAIRE GENERAL.....R. POULLAIN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge annexe du Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, sous la direction de Monsieur Jean LECOMTE, membre de l'Institut, Directeur de Recherches au C N R S à qui je suis heureux d'exprimer ici ma profonde reconnaissance pour les conseils et la bienveillante attention qu'il m'a si généreusement et si constamment prodigués.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur R. LUCAS qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur FREYMANN ainsi qu'à Monsieur le Professeur AMAT d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

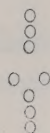
Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide financière du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France. Je remercie Monsieur le Directeur Général CHERADAME pour avoir accepté ma candidature il y a cinq années et Monsieur le Professeur LETORT Directeur Général Scientifique qui n'a cessé de veiller à la prompt conclusion de ce travail.

Je ne saurais oublier tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire pour l'aide amicale qu'ils ont tous apportée à la réalisation de ce mémoire et pour l'ambiance sympathique que j'ai toujours trouvée parmi eux.

HISTORIQUE

INTRODUCTION

- A - ELEMENTS DISPERSIFS
- B - DETECTION DU RAYONNEMENT ET ENREGISTREMENT
- C - EVOLUTION DE LA RESOLUTION DANS LA RECHERCHE DES STRUCTURES FINES
- D - ETALONNAGE
- E - SPECTRE DES MOLECULES X CH_3



PARTIE I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

A - CHOIX D'UN TYPE D'ANALYSEUR DE RADIATIONS INFRA-ROUGE

- a/ Ordre de grandeur de la résolution cherchée
- b/ Etendue du domaine spectral à analyser
- c/ Choix d'un type de spectromètre

B - MONTAGE SPECTROSCOPIQUE

- a/ Choix du réseau
- b/ Choix du montage
- c/ Choix d'une distance focale
- d/ Choix des miroirs

C - INTRODUCTION ET DETECTION DU RAYONNEMENT INFRA-ROUGE

- a/ Source
- b/ Séparation des ordres
- c/ Détecteur
- d/ Chaîne d'enregistrement
- e/ Exploration du spectre

D - REPERAGE OPTIQUE

A - Rappel théorique

- a/ Intensité transmise par P.F.
- b/ Application
- c/ Qualité de surface
- d/ Ouverture du faisceau
- e/ Influence

B - Réalisation pratique du montage

- a/ Constitution de l'étalon
- b/ Montage optique
- c/ Réglage optique
- d/ Chaîne d'enregistrement

C - Etalonnage du spectrographe à réseau

- a/ Repérage des longueurs d'onde
- b/ Détermination de la constante de l'étalon

E - CUVE D'ABSORPTION

PARTIE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Utilisation du spectrographe pour obtenir la structure fine des bandes de vibration-rotation des molécules du type $X-CH_3$ dans la région de $6\ 000\text{ cm}^{-1}$.

- A - Résolution obtenue.
- B - Spectres des dérivés $X-CH_3$ de symétrie C_{3v} .
 - halogénures de méthyle
 - acétonitrile
 - méthylacétylène
- C - Cas des dérivés $X-CH_3$ ne possédant pas la symétrie C_{3v} .
 - nitrométhane
 - méthylacétylène
 - méthanol
- D - Action de la température
 - conditions opératoires
 - présentation des spectres obtenus
 - résultats communs à tous les corps étudiés
 - Position
 - Intensité
 - phénomènes particuliers
 - modification du spectre : bromure de méthyle
 - iodure de méthyle
 - chlorure de méthyle
 - sans modification du spectre :
 - méthylacétylène
 - acétonitrile

PARTIE III - INTERPRETATION

A - SYMETRIE DES MOLECULES, DES VIBRATIONS, DES NIVEAUX D'ENERGIE VIBRATIONNELLE

- a - Nombre de vibrations fondamentales pour la molécule $X-CH_3$;
 - b - Suites de fréquences associées aux mêmes vibrations pour les dérivés monohalogénés du méthane;
 - c - Suite dans d'autres molécules symétriques ou asymétriques;
 - d - Introduction de l'harmonique 2 / 4 des dérivés monohalogénés du méthane;
- Symétrie des niveaux pour les molécules de symétrie C_{3v} et C_s .

B - TRANSITIONS PERMISES ENTRE LES NIVEAUX VIBRATIONNELS

- a - Règle de transition;
 - b - Produit de symétrie des composantes du moment dipolaire et produit de symétrie des niveaux de vibration.
- Molécules de symétrie C_{3v} , molécules de symétrie C_s .

C - TRANSITIONS PERMISES ENTRE LES NIVEAUX DE ROTATION

- a - Expression de l'énergie de rotation.
- b - Conditions de transition pour J et K et transitions vibrationnelles.
- c - Nomenclature.

D - STRUCTURE DES BANDES PARALLELES

- a - Aspect des bandes parallèles.
- b - Détermination graphique des constantes rotationnelles.
- c - Intensité des raies.

E - APPLICATIONS AUX BANDES PARALLELES ENREGISTREES

1/ Acétonitrile :

- a - branche Q : position des raies Q_K détermination du centre de la bande.
- b - branche P et R : détermination graphique de la quantité $B' + B''$; Calcul de l'intensité d'une raie R_J .
- c - utilisation de la valeur $B' + B''$ dans le calcul de la distance C-C dans l'acétonitrile.

2/ Méthylacétylène :

- a - branche P et R : détermination de $B' + B''$.
- b - branche Q : détermination du centre de la bande.

F - STRUCTURE DES BANDES PERPENDICULAIRES

- a - aspect des bandes.
- b - position des raies Q.
- c - distance spectrale de deux raies Q successives.

G - APPLICATIONS AUX BANDES PERPENDICULAIRES ENREGISTREES

- a - choix du centre des bandes perpendiculaires (acétonitrile / méthylacétylène)
- b - courbes expérimentales Δ^K_R et Δ^K_P en fonction de K.
- c - examen particulier de chacune des courbes.
- d - conclusion générale.

H - ESSAI D'INTERPRETATION DES ANOMALIES

- a - Rappel sur les perturbations.
- b - Justification de l'attribution des niveaux vibrationnels pour le méthylacétylène et l'acétonitrile.
- c - perturbations vibrationnelles pour le niveau 2 // 4.
- d - perturbations rotationnelles dans la bande perpendiculaire 2 // 4.

C O N C L U S I O N

HISTORIQUE

Le département infra-rouge, au Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, possède un équipement qui permet d'effectuer des travaux de spectroscopie dans les domaines allant des premières octaves de l'infra-rouge jusqu'à des longueurs d'onde de plusieurs centaines de microns.

Cependant, depuis quelques années, à côté de l'exploration de domaines spectraux très étendus, se développe une exploration en profondeur, principalement dans le proche infra-rouge.

Aux Etats-Unis d'Amérique, en Angleterre, en Israël, la technique des spectres obtenus sous haute résolution prend une importance de plus en plus grande, et les théoriciens français des structures moléculaires sont souvent obligés de rechercher à l'étranger les données expérimentales nécessaires.

Mr. Jean LECOMTE a essayé de combler cette lacune, et n'a confié la tâche d'introduire au Laboratoire la technique spectrale de haute résolution, en vue d'une application à l'étude des résonances et perturbations dans la région du premier harmonique des vibrations de valence du groupement CH_3 , vers $6\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (soit $1,65\ \mu$).

Que doit-on comprendre dans l'expression : haute résolution ?

A cette question, on peut répondre de façon légèrement différente, selon que l'on est constructeur ou utilisateur d'appareils.

Dans la détermination des caractéristiques d'un spectromètre, le pouvoir de résolution R correspond au rapport classique $R = \sigma / \delta\sigma$ entre le nombre d'ondes σ de la région étudiée et la valeur $\delta\sigma$ du domaine spectral séparé par le diaphragme de sortie de l'appareil. Les qualifications de moyenne, haute, très haute résolution correspondent à une hiérarchie d'après les valeurs numériques de R .

Ces nombres fournissent une évaluation d'un appareil, plus d'après ses qualités intrinsèques, que par rapport à l'expérience à laquelle il est destiné.

Pour l'expérimentateur, la valeur de R n'a pas une signification absolue. Ainsi à une valeur de $R = 100\ 000$ dans la région $1\ \mu$, correspond une limite de résolution de $0,1\ \text{\AA}$. Dans la région de $1\ 000\ \mu$, la même limite de résolution correspond à une valeur $R = 100$.

Pour se faire une idée des possibilités de l'appareil, en fonction des problèmes abordés, il faudrait comparer la limite de résolution à la largeur naturelle des raies d'émission, ou d'absorption dans la région étudiée. La résolution idéale consisterait à séparer toutes les raies à la limite de leur largeur naturelle. Dans certaines octaves du proche infra-rouge on peut aujourd'hui envisager cette éventualité.

Le but de cet historique est précisément de montrer comment, grâce à l'évolution des techniques instrumentales de l'infra-rouge dans différents domaines (récepteurs - éléments dispersifs - enregistrement - étalonnage), on arrive à atteindre la résolution définie précédemment.

A - ELEMENTS DISPERSIFS

D'une façon très générale, on peut considérer que toute analyse spectrale fait appel à une interaction de la matière sur la lumière, soit de la lumière sur elle-même.

Dans le cas de la spectroscopie infra-rouge, l'interaction de la matière sur la lumière explique la multitude de prismes de matériaux différents, que l'on utilise dans les spectrographes commerciaux : (1) ClNa , KBr , KCl , CaF_2 quartz, ICs , CsBr .

Chaque prisme s'adapte à une région particulière, afin de tirer parti, au mieux, de ses propriétés propres de dispersion.

Le prisme est à l'origine des découvertes du rayonnement infra-rouge (2) et il s'utilise encore beaucoup dans les appareils industriels, en raison des commodités de montage.

Mais, dès le début des recherches, les spectroscopistes ont senti la nécessité d'utiliser d'autres méthodes que le prisme pour séparer les radiations infra-rouges. Une première raison réside dans la difficulté d'obtenir et de conserver des prismes de substances propres et souvent très rares. La deuxième raison provient de la difficulté d'obtenir des prismes de très grandes dimensions et par suite de résolution plus élevée.

Ces dernières années, l'évolution de la spectroscopie porte sur les méthodes interférentielles appliquant les propriétés d'interaction lumière-lumière. Elles mettent en oeuvre 4 types d'appareils :

1°/ Les appareils à réseau.

2°/ Les interféromètres à réflexions multiples du type Fabry-Perot

3°/ Le spectromètre interférentiel à sélection par amplitude de modulation (SISAM).

4°/ La méthode de la transformée de Fourier.

1°/ Les appareils à réseau :

On doit essentiellement à la réalisation industrielle, plus qu'à un renouvellement des méthodes, le grand développement et la réussite dans l'emploi des réseaux, pour arriver à de hautes résolutions. On connaissait depuis longtemps le principe des réseaux "ECHELETTE" de WOOD (5) (6) (7) (8) (9), mais les défauts dans leur réalisation faisaient perdre tout leur intérêt, devant les commodités du prisme. Après les études de STRONG, et les développements de JACQUINOT (4), pour mettre en évidence la supériorité du réseau sur le prisme, les appareils à réseau acquirent la faveur des spectroscopistes, en raison des excellentes réalisations commerciales par moulage.

2°/ Les interféromètres à réflexions multiples du type Fabry-Perot

Nous citons cet appareil pour mémoire, car nous ne connaissons pas de réalisation pratique dans l'infra-rouge. Cependant l'apparition de verres nouveaux, permettant la fabrication de surfaces de qualité suffisante laisse envisager son développement. De plus comme nous le verrons plus loin cet appareil serait plus adapté à l'analyse d'une seule raie.

3°/ Le spectromètre interférentiel à sélection par amplitude de modulation (SISAM) (3)

Cet appareil rappelle l'interféromètre de MICHELSON dans lequel deux réseaux remplacent les deux miroirs du dispositif normal. Dans ces conditions l'ensemble se comporte comme un interféromètre de Michelson à miroirs, qui serait parfaitement réglé pour une longueur d'onde privilégiée λ_0 , mais qui apparaîtrait déréglé pour les autres longueurs d'onde. Si, par ailleurs la différence de marche varie en fonction du temps, on obtient alors un signal électrique modulé à cent pour cent, pour la longueur d'onde λ_0 . Pour les autres longueurs d'onde, l'interféromètre sera déréglé et le taux de modulation restera faible. Si l'on modifie l'orientation des deux systèmes dispersifs la longueur d'onde privilégiée ne sera plus λ_0 mais une autre longueur d'onde λ . C'est pour cette nouvelle longueur λ que l'on obtiendra une modulation à cent pour cent. Les différentes longueurs d'onde peuvent être sélectionnées par l'instrument, d'après l'amplitude de la modulation produite par une variation de Δ

.

- 2 -

d'où le non de cet appareil.

Ce dernier possède plusieurs avantages. Il conserve au faisceau la symétrie cylindrique et demande un amplificateur peu sélectif. Il permet d'envisager la séparation des ordres des réseaux par le changement des bandes passantes de l'amplificateur. Par contre, le dispositif emploie deux réseaux au lieu d'un seul, et le pouvoir de résolution final ne dépasse pas celui d'un seul réseau. Il exige, en outre, une grande perfection mécanique.

4°/ Méthode par transformation de Fourier

On trouve l'origine de cette méthode dans l'expérience de Rubens et Von Baeyer (10) pour la découverte de l'émission de vapeur de mercure dans de grandes longueurs d'ondes.

Au moyen de la méthode d'isolement focal, ces auteurs mettent en évidence une radiation de la lampe à vapeur de mercure, à enveloppe de quartz. Ils détectent, à l'aide d'un radionimètre (11), une région d'émission centrée aux environs de 313 microns. Une analyse plus poussée, à l'aide de l'interféromètre de Rubens et Hollnagel distinguent deux maximums dans cette région. Cet appareil se compose de deux lames de quartz, l'une reste fixe et l'autre est portée par un chariot solidaire d'une vis micrométrique, qui permet d'apprécier de petits déplacements. Les radiations tombent sur les lames, qui se trouvent au contact au début de l'expérience. Progressivement on les écarte l'une de l'autre. Les elongations de l'appareil récepteur en fonction de l'écartement se traduisent par des courbes à allure périodique (11) page 80 . Avec une radiation monochromatique, on obtiendrait une courbe sinusoïdale plus ou moins amortie.

Dans le cas de deux radiations, Rubens montre que les courbes d'interférence permettent de déterminer les longueurs d'onde des vibrations composantes, et le rapport de leur intensité. La figure (1) donne la courbe C, enregistrée pour les radiations de grande longueur d'onde de la lampe à mercure. Les courbes A₁ et B₁ représentent des sinusoïdes amorties de période et d'intensité convenables, qui par composition, donnent la courbe C₁. Cette dernière courbe se rapproche beaucoup de la courbe C directement observée. On en conclue que les radiations, représentées par A₁ et B₁, forment presque exclusivement cette émission. Le cas de plusieurs radiations ou d'un complexe continu de radiations relève de la même méthode. Il ne diffère du cas précédent que par la complexité des moyens mis en oeuvre et non par son principe même. On cherche à faire interférer les rayons de même longueur d'onde, puis on modifie l'état d'interférence, simultanément pour tous les rayonnements. On mesure l'intensité

globale, après chaque état d'interférence différent. Dans ces conditions on obtient une courbe I , fonction de l'état d'interférence qui est la transformée de Fourier, du spectre étudié. L'application de cette transformation à la courbe expérimentale $I = f(t)$ restitue la fonction $I = f(\nu)$, c'est-à-dire le spectre des fréquences.

B - DETECTION DU RAYONNEMENT ET ENREGISTREMENT

La transformation du rayonnement invisible en un signal électrique exploitable, constitue l'un des points essentiels de l'évolution de la technique de la spectroscopie infra-rouge. Et l'on peut constater une stagnation des recherches, tant qu'une méthode expérimentale pratique n'a pas été obtenue.

La difficulté, que l'on rencontre dans l'étude du spectre infra-rouge, tient d'une façon très générale à la faiblesse de l'énergie dont on dispose. Dans le cas particulier de la haute résolution elle est due au trop petit intervalle spectral découpé dans le spectre par le diaphragme analyseur.

Par ailleurs, une étude spectrale réclame non seulement la mesure de quantités d'énergie déjà réduites, mais aussi celle de leur variation entre deux points du spectre. Les différences s'expriment par des puissances inférieures à 10^{-10} watts, ou par des différences de température de 10^{-6} degrés C au plus.

Ces quantités constituent la limite de sensibilité de la plupart des détecteurs. ref. 13 page 174. Et ce n'est pas tant la limite des possibilités de détection que l'exploitation de cette sensibilité qui a handicapé pendant longtemps les expérimentateurs.

On peut trouver dans la réf. (13) pages 151-171 la description des efforts d'imagination autrefois déployés pour obtenir des enregistrements conformes à la sensibilité des détecteurs connus : thermopile (13) p. 157, bolomètre (13) page 151, radionucléomètre (13) page 171, radionucléomètre (13) page 172. Pendant de longues années, le galvanomètre à cadre mobile fut l'instrument de base pour l'exploitation du signal détecté.

L'existence d'un grand nombre de dispositifs étudiés traduit les difficultés rencontrées dans ce domaine : échelle de lecture à 10 ou 15 n du galvanomètre, amplification par galvanomètre secondaire : thermorelais de MOLL (13) page 167. Parmi les montages qui ont pour but une amélioration de la sensibilité pratique en éliminant le mouvement brownien, il convient de citer le dispositif à résonance de FUSON, RANDALL, DENNISON (14) (13) page 169. Ces

auteurs purent enregistrer ainsi dès 1938 les spectres de la vapeur d'eau lourde entre 31 μ et 38 μ .

L'enregistrement s'obtenait sous forme de trace laissée par le spot du galvanomètre sur un papier sensible, dont le déroulement ou l'exploration étaient solidaires du déplacement de l'élément dispersif.

Néanmoins tous ces dispositifs demeuraient précaires et très accessibles aux perturbations de toutes sortes (mécaniques, champs magnétiques vagabonds, mouvement brownien).

Puis vers 1946 l'amélioration dans la rapidité de réponse des bolomètres a permis d'envisager une modulation des radiations incidentes et une amplification par tubes électroniques.

Ce premier pas entraîne, pendant quelques années, de nombreux perfectionnements et donne au bolomètre un regain de faveur, qu'il avait perdu à la suite des perfectionnements apportés aux piles thermoélectriques.

Tous ces procédés demeurent encore valables et seuls utilisables dans l'infra-rouge lointain. Par contre l'apparition des cellules photoconductrices les ont presque complètement éliminés dans les recherches fondamentales sinon dans les applications industrielles du proche infra-rouge.

Dès 1917, CASE avait mis au point des cellules à l'oxysulfure de thallium, qui, malgré des améliorations substantielles ont dû être complètement abandonnées au profit des cellules utilisant les matériaux suivants : sulfure de cadmium avec différents activateurs, sélénium d'indium (In_2Se_3) jusqu'à 1, 2 μ Sélénium de Cadmium, tellures métalliques jusqu'à 1,4 μ . Mais de beaucoup les plus importants sont les sels de plomb, sulfure : (limite de sensibilité 3,5 μ) tellure : (6 μ), sélénium (8 μ).

La sensibilité de ces semi-conducteurs dépend de la préparation de la couche sensible, de la fréquence de modulation, de la bande passante d'amplificateur, de la température de la cellule, etc... Les cellules photoconductrices possèdent des sensibilités théoriques de 10^{-13} à 10^{-14} watts et des sensibilités pratiques de 10^{-11} à 10^{-12} watts c'est-à-dire 100 à 1 000 fois supérieures à celles des récepteurs "calorifiques". Leur réponse se présente comme assez rapide (inférieure à une centaine de microsecondes pour le sulfure de plomb préparé par évaporation, inférieure à une milliseconde pour le sulfure de plomb préparé par voie chimique. On peut donc moduler le faisceau incident.

Or on sait que sous l'effet des radiations infra-rouges, la grande résistance de ces cellules diminue. En incorporant ces résistances variables dans le circuit du premier étage d'un amplificateur à courant alternatif, on obtient une tension qui, après détection, peut s'inscrire sur le papier d'un

potentiomètre enregistreur à plume. Les variations de tension enregistrées reproduisent les variations dans l'intensité du rayonnement.

C'est ce procédé de détection que nous utiliserons dans notre montage.

C - EVOLUTION DE LA RESOLUTION DANS LA RECHERCHE DES STRUCTURES FINES

Un des meilleurs exemples de cette évolution nous est donné par les études faites sur la bande d'absorption de HCl à $3,46 \mu$; et l'examen de la figure (2) nous laisse entrevoir l'intérêt d'une analyse spectrale sous des résolutions croissantes.

Dès 1888, JULIUS indique une région d'absorption autour de $3,68 \mu$. En 1893, ANGSTROM et PALMER, avec un appareil récepteur, couvrant $4\ 000 \text{ \AA}$ dans le spectre, trouvent une large zone d'opacité de $2,6$ à $4,1 \mu$ avec un maximum de $3,41 \mu$ figure (2a). En réduisant à $400 \text{ \AA}$ la largeur du récepteur, BURMEISTER en 1914, fait apparaître un doublet à $3,40$ et $3,55 \mu$ figure (2b). La même année EVA VON BAHR, opérant avec une dispersion plus grande peut montrer que chaque bande du doublet se compose en réalité de nombreuses raies fines. Avec une pile admettant une largeur spectrale de $100 \text{ \AA}$, elle mesure sept composantes dans la branche de plus courte longueur d'onde, et cinq dans l'autre. BRISMADE et KEMBLE détaillent les bandes du doublet primitif, en une quinzaine de composants (2 d et e). IMES utilise la combinaison d'un spectromètre à prisme et d'un spectromètre à réseau, et sépare les intervalles spectraux égaux à $39 \text{ \AA}$. COLBY, MEYER et BRONK, puis MEYER et LEVIN, avec une fente de $7,5 \text{ \AA}$ montrent que chacune des raies individuelles se compose d'un doublet dû à l'existence de l'isotope Cl^{37} à côté du Cl^{35} (2f). Celui-ci, trois fois plus abondant, donne la raie la plus forte. Récemment, MILLS, THOMPSON, WILLIAMS reprennent, avec une dispersion beaucoup plus grande, l'étude de la bande fondamentale de HCl, et le dédoublement isotopique se trouve entièrement résolu.

On retrouve cette progression constante du pouvoir de résolution dans l'étude des spectres de la vapeur d'eau (réf. 11) (page 367). Au début des recherches, on observe des bandes simples et symétriques. Lorsque les mesures donnent une résolution plus complète, une complexité presque inextricable se révèle. ABNEY et FESTING, avec la méthode photographique, BECQUEREL avec la méthode phosphorographique se sont restreints aux spectres de 1 à 2μ . ABNEY identifie les maximums $0,833 \mu$, $0,942 \mu$, $1,085 \mu$, $1,24 \mu$. HETTNER et RUBENS vérifient ce résultat en utilisant un réseau à 113 traits par millimètre, et une

bande de $80 \text{ \AA}$; SLEATOR et PHLEPS améliorent ces connaissances en recourant au deuxième ordre d'un réseau à 19 traits par millimètre.

Dans la région de 6μ , après les recherches de RUBENS, ASCHKINAS, PASCHEN qui remontent à 60 ans, la structure fine de la bande commence à apparaître dans les mesures de EVA VON BAHR. Elle est confirmée dans les travaux de SLEATOR (fente de $100 \text{ \AA}$). La résolution s'accroît progressivement avec les travaux de SLEATOR et PHLEPS (fente de $80 \text{ \AA}$), PLYLER et SLEATOR (fente de $17 \text{ \AA}$) et NIELSEN (fente de $11 \text{ \AA}$).

Dans la partie du spectre entre le visible et $2,5 \mu$ apparaissent de nombreuses bandes harmoniques, qui se laissent décomposer en raies. Pour l'étude de la bande $1,38 \mu$, SLEATOR utilise des fentes de $33 \text{ \AA}$ à $15 \text{ \AA}$ que PLYLER réduit au $1/10$. MIGEOTTE repère entre $13\,440 \text{ \AA}$ et $15\,070 \text{ \AA}$ 300 raies de la vapeur d'eau et NIELSEN arrive à une séparation de composantes distantes seulement de $0,1 \text{ \AA}$ à $1,4 \text{ \AA}$.

Simultanément, la précision dans la position de ces raies devient telle que, suivant la détermination de trois laboratoires différents on peut apprécier la position des raies à quelques centièmes de cm^{-1} , avec des fentes de $0,22 \text{ cm}^{-1}$.

En 1956, DALBY et NIELSEN séparent des raies différant en position de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ vers $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ (10μ).

Dans le domaine des plus grandes longueurs d'onde, RANDALL et DENNISON obtiennent dès 1937, un spectre de rotation de la vapeur d'eau conforme, en position et en intensité, aux données calculées, avec une limite de résolution moyenne égale à 2 cm^{-1} .

Parmi les premières réalisations de décomposition en structure fine des bandes de vibration rotation, il convient de signaler celle de la bande fondamentale de l'ammoniac à $10,5 \mu$. Le spectre met en évidence l'existence des deux bandes composantes avec leurs branches P, Q, R et les raies constitutives, liées au nombre quantique de rotation J. Ce spectre montre le progrès parcouru depuis le travail de E.F. BARKER en 1929.

Il faut ensuite attendre l'apparition des cellules photoconductrices au SPb pour assister à un accroissement énorme du pouvoir de résolution. RANK, WIGGINS, SHERRER et SHULL (17) obtiennent un pouvoir de résolution de 145 000 dans l'analyse de la branche Q de l'acétylène à $4\,092 \text{ cm}^{-1}$.

Ce résultat représente le maximum obtenu à l'aide de réseau.

Nous venons de donner un aperçu des étapes successives dans la recherche de la résolution. Nous allons voir maintenant, par l'étude des méthodes d'étalonnage, la progression de la précision des mesures.

L'étalonnage d'un spectrographe enregistreur présente un double aspect. Il implique d'abord, comme pour un spectromètre ordinaire, la détermination de la longueur d'onde transmise dans un état donné du système dispersif : angle de déviation pour le prisme, angle de diffraction pour le réseau, ou la valeur de l'épaisseur de l'étalon pour l'interféromètre. Dans le cas d'un enregistrement, il convient, en outre, de pouvoir reporter cette information sur le tracé du spectre. On voit apparaître une cause d'imprécision dans ce report des longueurs d'onde. Aussi les dispositifs d'étalonnage évoluent-ils dans le sens d'une disparition d'un report différé des longueurs d'onde et on cherche l'enregistrement simultané du spectre de référence avec le spectre d'absorption.

Portons d'abord notre attention sur la détermination des longueurs d'onde.

Qu'il s'agisse d'un prisme ou d'un réseau, la première idée qui vient à l'esprit, repose sur le calcul des longueurs d'onde à partir de la détermination expérimentale de la dispersion. La méthode suppose la connaissance préalable des constantes relatives à l'élément dispersif : pas du réseau et ordre du spectre, courbe de dispersion pour le prisme, trajet optique dans l'interféromètre. Dans le cas des méthodes interférentielles, la détermination des constantes peut faire l'objet d'une expérimentation préalable dans le domaine visible du spectre. Mais, pour le prisme, la méthode s'est heurtée, dès le début des recherches, à la difficulté de connaître la formule de dispersion dans l'infra-rouge. Les premiers expérimentateurs cherchèrent à éviter l'emploi du prisme et firent déjà appel aux méthodes interférentielles, pour déterminer les longueurs d'onde.

En 1847, FIZEAU et FOUCAULT conçoivent un premier dispositif de mesure (réf. 11 page 37) par l'observation de franges d'interférence produites grâce à des plaques de quartz ou de spath, entre deux nicols croisés. Mais l'absorption du rayonnement par les nicols limite l'emploi de ce dispositif à $2,5 \mu$, longueur d'onde atteinte par MOUTON (16) en 1879.

Un deuxième dispositif, dû à RUBENS, permet de se libérer de l'emploi des nicols. Il repose sur l'observation des franges à l'infini, encore appelées franges de TALBOT. Les interférences proviennent dans ce cas de la réflexion sur une mince couche d'air, comprise entre deux lames transparentes à l'infra-rouge.

Toutes ces méthodes permettant d'enregistrer des spectres cannelés

dont les maximums produisent artificiellement des repères continus de longueur d'onde.

Avec le développement des recherches, les spectres de substances bien définies, qui donnent naissance à des raies d'émission et d'absorption aisément reproductibles, permettent d'envisager un étalonnage secondaire.

Malheureusement, jusqu'à une époque assez proche, ces repères restaient encore assez mal définis. Cette conclusion demeure d'autant plus exacte que l'on s'écarte plus du visible.

Cependant, dès 1938, SHEARIN et PLYLER, recommandent quelques longueurs d'onde étalon en absorption. Parmi les corps envisagés on note : ClH , la vapeur d'eau, CO_2 , l'alcool isobutylique.

Bien qu'imparfaite, à cause de son imprécision et du nombre insuffisant de repères, cette méthode d'étalonnage a pour elle, l'avantage de la simplicité, de sorte qu'aujourd'hui, les efforts des chercheurs tendent à obtenir des étalons, en mesurant d'une façon précise, par des méthodes interférentielles ou avec des spectrographes à réseaux très dispersifs, les positions des raies d'absorption de corps facilement accessibles.

La technique expérimentale précédente suppose deux opérations : la prise d'un spectre de référence, et le report de l'étalonnage sur le spectre d'absorption. L'existence des irrégularités mécaniques, à l'échelle de la haute résolution, interdit totalement cette façon de procéder en deux opérations. On doit effectuer un enregistrement simultané de la référence et du spectre obtenu.

Avec l'apparition de la haute résolution, les efforts vont tendre à modifier les méthodes que nous venons d'indiquer, sinon dans leurs principes, du moins dans leur réalisation, afin d'obtenir la simultanéité de deux enregistrements : spectre et référence continue.

L'idée, qui semble la plus simple, consiste à placer directement un arc ou une lampe à décharge, et repérer les raies d'émission. Cette façon d'opérer, assez pratique, demande un arc refroidi, afin d'obtenir des raies suffisamment fines. De plus, la brillance de la source risque de devenir insuffisante pour que les raies d'émission agissent sur le détecteur. Par ailleurs, en dépit de la multiplicité des raies obtenues dans des ordres élevés du réseau, le nombre de raies de référence demeure parfois insuffisant, pour un intervalle spectral de 200 cm^{-1} dans le proche infra-rouge. On a donc songé à recourir au spectre de structure fine. Depuis deux ans, une somme importante de travaux effectués par RAO, RANK et PLYLER permettent d'envisager l'étalonnage de spectrographes à réseau à l'aide de structures fines (1) des spectres de vibration-rotation de molécules simples CO , HCN , CH_4 , H_2O (20) (21) (22) (23). L'union

internationale de Chimie, par l'intermédiaire de sa commission de physique moléculaire vient de publier un catalogue de ces repères spectraux.

Grâce à l'utilisation des structures fines, on peut envisager une répartition beaucoup plus serrée des points de référence. Si l'on peut espérer obtenir des raies d'émission seulement tous les 200 cm^{-1} , par contre on arrive à un repérage continu espacé de quelques cm^{-1} grâce aux raies de structure de rotation dans les bandes d'absorption. Cependant, la largeur de ces bandes de vibration rotation, et leur répartition, trop faible, limitent leur usage à des régions particulières du spectre analysé.

C'est pourquoi la méthode interférentielle connaît à nouveau la faveur des expérimentateurs.

RANK et son équipe reprennent l'idée de la méthode interférentielle (24), en superposant au spectre infra-rouge des cannelures formées, dans la même région spectrale que le spectre d'absorption à l'aide d'un interféromètre FABRY-PÉROT, placé dans un faisceau de rayons parallèles. La première série de leurs expériences met en évidence la difficulté d'obtenir des franges suffisamment contrastées en dépit du traitement de surface des galets, pour favoriser une région particulière au point de vue transmission (19) (25).

La supériorité du dispositif de RANK (24) par rapport à celui de RUBENS porte sur deux points : l'amélioration du pouvoir réflecteur
la possibilité de modifier le chemin optique de
l'étalon par variation de pression

Ce deuxième avantage autorise la coïncidence d'une raie d'absorption et d'une cannelure particulière, grâce à une variation de pression. La précision atteinte se chiffre par $0,001 \text{ Å}$ à $1,65 \mu$. (18).

Cette méthode apporte toute satisfaction pour la mesure d'une raie donnée : elle s'applique à la détermination de longueurs d'onde étalon, dans les spectres d'absorption.

Cependant, elle présente quelques faiblesses, pour l'étalonnage d'un spectre de structure fine, puisqu'elle se superpose aux raies d'absorption de la substance analysée, et défigure l'aspect général des bandes. On doit regretter aussi la trop faible portion spectrale, pour laquelle une paire de galets demeure utilisable avec un traitement donné.

On a donc cherché à séparer les deux faisceaux, tout en conservant le principe d'enregistrement simultané du spectre à analyser et de la référence.

La réalisation industrielle d'un potentiomètre enregistreur à double plume, et l'utilisation d'un spectrographe à hautes fentes rendent possible l'application de la méthode de RANK, en tenant compte des remarques précédentes.

L'emploi du réseau comme appareil dispersif, permet de produire des franges dans le domaine des longueurs d'onde visibles. La grande sensibilité du photomultiplicateur, dans le domaine visible (10^6 fois celle de la cellule au SPb qui détecte les cannelures infra-rouge) élimine le problème de qualité réflectrice des galets.

Nous avons donc décidé d'appliquer à notre spectrographe EBERT FASTIE un réseau continu par franges d'interférences obtinues dans le visible à l'aide d'un étalon FABRY PEROT, éclairé en lumière parallèle.

Nous serons ainsi capable de suivre les défauts mécaniques de l'entraînement et d'obtenir, en dépit d'une réalisation mécanique imparfaite, une bonne précision, dans la mesure des positions des raies et de leurs espacements.

E - SPECTRES DES MOLECULES X - CH₃

Dérivés monohalogénés du méthane

Les premiers travaux sur les spectres d'absorption des dérivés monohalogénés du méthane, datent des investigations de W.H. BENETT et MEYER, en 1925, puis de E.F. BARKER et E.K. PLYLER en 1935 (33).

A l'aide d'un spectrographe à réseau, ces auteurs mettent en évidence l'ensemble des bandes d'absorption, entre 700 cm^{-1} et $3\ 000\text{ cm}^{-1}$. Puis H.N. NIELSEN et E.F. BARKER (35) continuent l'étude jusqu'à $7\ 000\text{ cm}^{-1}$.

En 1939, H.W. THOMPSON (34) trouve de faibles raies d'absorption de $8\ 000$ à $12\ 000\text{ cm}^{-1}$. Ces derniers résultats confirment les travaux précédents de O. VIERLING et R. MECKE (36).

Le développement des recherches, sur l'ensemble des spectres de rotation-vibration s'est accompagné d'une amélioration de la résolution. Les premiers spectres permettent de déterminer les centres des bandes, à quelques nombres d'ondes près. L'aspect général des bandes marquait tout juste la différence entre les bandes parallèles ou perpendiculaires, grâce aux formes de l'enveloppe des bandes, mises en évidence par BARKER et PLYLER (33).

Pendant un certain temps, des spectrographes à prisme donnent une meilleure résolution que certains spectrographes à réseau, quand on compare la région de vibration $1/\epsilon$ d'après CLEVELAND (37), d'après BENNETT et MEYER.

En 1942, LAGEMAN et NIELSEN font apparaître un embryon de structure (26) fine dans des raies perpendiculaires. Mais il faut attendre l'apparition des cellules au SPb, et la fabrication de réseaux écholette de qualité,

pour atteindre les résultats obtenus par RANK, dans la résolution des bandes de vibration rotation $2 \frac{1}{4}$ (27). Il semble qu'actuellement on soit à la limite de l'intérêt d'utilisation du réseau, comme système analyseur de bandes.

L'harmonique $2 \frac{1}{4}$, qui nous intéresse plus particulièrement, fait l'objet d'études vers 1935 sous résolution moyenne, par NIELSEN et BARKER pour CH_3Cl (28) - par G. HERZBERG et L. HERZBERG (29) pour I CH_3 . Ces auteurs obtiennent des bandes de vibration-rotation avec séparation des différentes branches constituantes.

Après une période d'arrêt les travaux peuvent reprendre à l'aide de moyens puissants cités précédemment. Ainsi en 1953 RANK, R.H. WIGGINS donnent une décomposition en structure fine pour Br CH_3 (30) et pour I CH_3 (27) et en 1958 EDWARDS donne la décomposition en bande parallèle pour $\text{CH}_3 \text{Cl}$.

Acétonitrile et Méthylacétylène

Il existe encore peu de travaux relatifs aux structures fines des bandes de vibration-rotation de l'acétonitrile. Cependant on connaît les vibrations fondamentales grâce aux travaux de BADGER et BAUER dans le domaine du proche infra-rouge photographique. Avec ceux de VENKATESWARLU et THOMPSON ils constituent les seuls spectres obtenus à l'état gazeux. COBLENTZ (40), BELL (41), GORDY (42), WILLIAMS (42) explorent le spectre de cette substance à l'état liquide. Le spectre RAMAN complète ces informations dans le domaine des vibrations fondamentales (43).

Dans le cas du méthylacétylène, on retrouve, parmi l'ensemble des bandes, celles qui rappellent une structure analogue aux molécules précédentes. En ce qui concerne le groupe CH_3 le spectre infra-rouge de vibration, à l'état gazeux, a été étudié par CRAWFORD (44). Les spectres Raman obtenus par GLOCKLER (45) confirment l'existence des principales raies du spectre infra-rouge.

Dans le proche infra-rouge photographique, HERZBERG (46), PATAT et VERLEGER mettent en évidence quelques bandes parallèles.

Nous ne connaissons pas de résolution en structure fine pour la bande correspondant à $2 \frac{1}{4}$ étudiée pour les dérivés monohalogénés du méthane.

D'une façon générale, toutes ces molécules présentent de grandes analogies dans le spectre de vibration. Par recouplements toutes les raies vibrationnelles fondamentales ont été attribuées. Tous les problèmes importants appartiennent maintenant à l'étude des structures fines sous haute résolution et à la mesure des positions avec très grande précision, c'est-à-dire au minimum quelques centièmes de cm^{-1} vers $6\,000\text{ cm}^{-1}$.

NOTRE TRAVAIL A POUR BUT LA CONSTRUCTION D'UN SPECTROGRAPHE DE RESOLUTION TELLE QUE L'ON PUISSE DECELER, DANS L'INFRA-ROUGE PROCHE, LA STRUCTURE FINE DES BANDES DE VIBRATION-ROTATION AVEC UN SEUL PASSAGE SUR LE RESEAU. DANS UN SYSTEME PRESENTANT UNE AUSSI GRANDE DISPERSION, LA DISTANCE ENTRE DEUX RAIES ETALON EST SOUVENT CONSIDERABLE. EN OPPOSITION A LA RESOLUTION OBTENUE LE REPERAGE DES LONGUEURS D'ONDE DEMEURE SOUVENT MAUVAIS, DU FAIT DE L'ENTRAINEMENT MECANIQUE. IL IMPORTE DONC DE SOLIDARISER LE REPERAGE FIN, AU FAISCEAU LUMINEUX ANALYSE, ET NON PLUS AU MECANISME D'ENTRAINEMENT. NOUS AVONS DONC INTRODUIT ARTIFICIELLEMENT DES RAIES ETALON A L'AIDE D'UN INTERFEROMETRE FABRY-PEROT.

A - CHOIX D'UN TYPE D'ANALYSEUR DE RADIATIONS INFRAROUGES

a - Ordre de grandeur de la résolution cherchée

Les tableaux (I) et (II) mettent en évidence les domaines spectraux et la résolution nécessaire à l'étude des vibrations C-H pour le bromure de méthyle dans la région du 1er harmonique.

Tableau I

CH_3Br vers $6\,000\text{ cm}^{-1}$

<u>Bandes perpendiculaires</u>		<u>Bandes parallèles</u>	
$2\nu_4$	6 013 à 6 221 cm^{-1}	$2\nu_4$	6 023 à 6 068 cm^{-1}
$1\nu + \nu_4$	5 856 à 6 000 cm^{-1}		
$4\nu + 2\nu_5$	5 820 à 5 927 cm^{-1}		

Tableau II

VALEUR DE $2 B$ pour XCH_3 OU X EST UN HALOGENE : Sur la définition de cette constante $2 B$ voir plus loin page 20.

FCH_3	$1,70 \text{ cm}^{-1}$	$BrCH_3$	$0,6 \text{ cm}^{-1}$
$ClCH_3$	$1,00 \text{ cm}^{-1}$	ICH_3	$0,56 \text{ cm}^{-1}$

En effet, l'étude d'une structure fine d'une bande parallèle demande un appareil capable de séparer deux raies distantes de $2 B$. B , grandeur inversement proportionnelle au moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à son axe de symétrie.

Si l'on veut analyser des modifications autour de ces raies, nous nous imposons une largeur spectrale de fente dix fois plus faible soit $0,06 \text{ cm}^{-1}$ ce qui conduit au pouvoir de résolution de :

$$R = \frac{6\,000}{0,06} = 100\,000$$

b - Etendue du domaine spectral à analyser

Pour la région de $1,65 \mu$ ($6\,000 \text{ cm}^{-1}$), la largeur du domaine spectral, nécessaire à l'étude d'une bande de vibration-rotation, doit au minimum, être égale à 200 cm^{-1} . Il est bon d'envisager des domaines de l'ordre de 400 cm^{-1} pour étudier l'ensemble des bandes, qui apparaissent dans cette région pour le premier harmonique des vibrations de valence du motif CH_3 .

En faisant le rapport de l'intervalle spectral à balayer à la largeur spectrale de fente, on obtient un rapport de l'ordre de $10\,000$. Comparons ce nombre à celui obtenu dans d'autres opérations spectroscopiques. Le domaine spectral qu'il faut parcourir pour analyser la raie d'émission $5\,461 \text{ Å}$ du mercure, est de 1 cm^{-1} , avec une largeur spectrale du diaphragme analyseur de l'ordre de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Le rapport défini précédemment vaut 100 . Considérons le cas opposé du point de vue résolution : l'étude de l'absorption dans l'infra-rouge par les spectrographes à prisme commerciaux. Les analyses portent sur un intervalle spectral très vaste au cours desquelles la largeur de fente varie de 3 à 7 cm^{-1} . Le rapport envisagé est égal en moyenne à $2\,000$.

Pour notre étude, le rapport de ces deux grandeurs atteint donc une valeur anormalement élevée, qui concrétise la difficulté d'une analyse complète et détaillée d'une région spectrale assez étendue.

c - Choix d'un type de spectromètre

Du point de vue expérimental, le problème posé est à la limite de deux exigences. D'une part, trouver un appareil dispersif capable de fournir une résolution compatible avec notre but, d'autre part, permettre d'étudier en une seule opération un intervalle spectral relativement grand, en regard du pouvoir séparateur demandé. Nous avons été amené à juger ainsi les différents types d'appareils en fonction de notre étude.

Appareils commerciaux à prisme	Interféromètre Fabry-Perot	Appareils dispersifs à réseau
Très large intervalle spectral	Faible intervalle spectral	laisse la possibilité d'un assez large intervalle spectral
Faible pouvoir de résolution de 300 à 1 000	Résolution toujours très supérieure à 100 000	Résolution de l'ordre de celle désirée (100 000)

Nous avons donc décidé de construire un appareil dont l'élément dispersif est un réseau introduit dans un montage Ebert Fastie.

B - MONTAGE SPECTROSCOPIQUE

Quel que soit le dispositif adopté pour disperser les radiations, un spectrographe infra-rouge moderne comporte : une source, un modulateur, un séparateur de radiations et un récepteur relié à un amplificateur qui produit un courant suffisant pour actionner un enregistreur à plume. Nous allons envisager ces divers éléments du montage en fonction de la résolution désirée.

a - Choix du réseau

Le séparateur utilisé est un réseau "échelette"; il se caractérise par son angle de miroitement (angle de blaze), par le nombre de traits dans l'unité de longueur et la largeur de la surface rayée M.

1) Angle de miroitement. Cet angle dépend de la résolution théorique R_0 suivant la formule :

$$R_0 = M T (\sin i_1 + \sin i_2) \quad (1)$$

$$R_0 = 2 T M \sin \varphi' \cos \varepsilon \quad (2)$$

Si $\cos \varepsilon = 1$, et si l'on utilise le faisceau dans la direction du miroitement $\varphi' = \varphi$

$$R_0 = 2 M T \sin \varphi \quad (3)$$

Les lettres correspondent à la figure (3)

$\sigma = 1/\lambda$, λ longueur d'onde diffractée

σ = nombre d'ondes

N = normale à la surface de base du réseau

N' = normale à la facette réfléchissante

φ = angle des deux normales N et N' = angle de miroitement

OI₁ = direction du faisceau incident

OI₂ = direction du faisceau réfléchi

OB = bissectrice de (OI₁, OI₂)

2ε = angle du faisceau incident et du faisceau réfléchi

φ' = angle de la normale à la surface de base et de la bissectrice de (OI₁, OI₂).

L'élément dispersif est introduit dans un montage, où la condition de LITTROW se réalise approximativement. Les miroirs associés au réseau sont à 200 cm de ce dernier et leurs sommets espacés de 30 cm.

$$2\varepsilon = \frac{30}{200} = 0,15 \text{ Radians} \quad \cos \varepsilon = \frac{1 - \varepsilon^2}{2} = 0,995$$

Donc OI₁ est confondu en OB avec OI₂, ce qui justifie la formule (3 p. 54).

Pour le réseau "échelle", l'énergie se trouve concentrée dans la direction de la normale aux facettes élémentaires. Il faut travailler avec $\varphi' = \varphi$. L'angle φ doit être choisi aussi grand que possible d'après la formule (3), une valeur minimum de φ est telle que :

$$\sin \varphi = \frac{R_0}{2 T M}$$

$$R_0 = 200\ 000$$

$$\overline{G} = 6\ 000\ \text{cm}^{-1}$$

$$M = 20\ \text{cm}^{-1}$$

On trouve $\varphi = 56^\circ 30'$

Cette valeur de $\overline{G}$ est importante.

Pour l'obtenir, nous avons choisi un réseau, comportant d'après le catalogue BAUSCH et LOMB une faible valeur de l'angle de miroitement. Nous l'avons monté de façon que le faisceau tombe, non pas sur les grandes facettes comme d'habitude, mais sur les petites facettes figure (5). Ce montage revient à prendre un angle de miroitement égal à $\overline{\Phi} = (\overline{\Gamma} - 90^\circ) - \overline{G}$. En réalité, la valeur de $\overline{\Phi}$ se présente comme un peu plus petite car l'angle de raccordement des deux facettes reste légèrement supérieur à 90° . Ainsi le réseau utilisé est vendu pour un angle de miroitement de 23° l'angle $\overline{\Phi}$ vaut 54° et non 67° .

Cet angle particulier conforme aux prévisions théoriques nous a conduit à sélectionner une sélection admissible dans les résultats, bien qu'à première vue il paraisse en présenter une limitation de la surface utile et de ce fait de l'intensité des radiations.

L'angle doit être choisi de façon que la région étudiée se place dans le miroitement, comme l'a fait remarquer JACQUINOT. Si ce n'est pas le cas, on prend la longueur d'onde à étudier dans un ordre tel que, pour la direction de diffraction imposée par le montage, la proportion d'énergie transmise ne tombe pas au-dessous de 50 % du maximum correspondant à la direction du miroitement. Ceci demeure toujours pour les valeurs de $\overline{G}$ supérieures à $\overline{G}_0$ défini par $\overline{G}_0 = 1/2a \sin \overline{\Phi}$ (figure 4) a = pas du réseau.

3 Le nombre de traits par unité de longueur

Comme on le sait, il détermine l'ordre dans lequel on travaillera pour une résolution donnée.

$$R_n = pnM \quad \text{où } nM \text{ représente le nombre de traits total.}$$

En infra-rouge proche les faibles valeurs numériques des longueurs d'ondes entraînent un très faible intervalle spectral entre deux longueurs d'ondes transmises dans les différents ordres successifs $p, p-1, p-2, \dots 1$. L'obstacle dû à la superposition des ordres se fait ressentir dès les valeurs de p ne dépassant pas quelques unités. De ce point de vue, il ressort que l'on a intérêt à choisir un nombre de traits tel que l'on puisse travailler dans un ordre peu élevé : premier et second ordre.

Cependant, un réseau ne diffracte que les radiations dont les longueurs d'ondes restent inférieures à une valeur limite à partir de laquelle le réseau fonctionne comme polariseur en incorporant dans l'image centrale les radiations non diffractées. Pour éviter cette limitation, on préfère travailler loin de la longueur d'onde limite en utilisant la réflexion du rayonnement dans le deuxième ordre.

Notre réseau possède 180 traits par millimètre et une largeur de 20 centimètres. Si on recherche une résolution théorique de 200 000 : il faut alors prendre les longueurs d'onde dans le sixième ordre. Cette condition apparaît assez éloignée de la solution idéale, qui recommande l'emploi dans un ordre peu élevé. Par contre avec le même montage l'utilisation d'un réseau à petit nombre de traits par millimètre permet d'atteindre des longueurs d'onde plus grandes; il suffit de choisir un récepteur convenable pour atteindre 9 μ dans le premier ordre.

b - Choix du montage

Différentes combinaisons de montage :

On peut considérer divers montages par combinaisons des conditions de miroitement (symbolisées par B) et de Littrow (symbolisées par L). L'usage veut que l'on affecte d'un signe + ou - ces symboles, suivant que les dispositifs respectent ou non ces conditions. Ainsi on peut faire la classification suivante :

Symboles

Type de montage

L⁻ B⁻

- Montage de PRUND, commode mais défavorable, dès que l'angle entre les rayons incidents sur le réseau et le rayon diffracté devient grand.

L⁻ B⁺

- Montage de FINKELSTEIN dans lequel les faisceaux lacunaires font perdre l'avantage de travailler dans le miroitement.

L⁺ B⁻

Correspond au cas du réseau monté dans un dispositif qui respecte la condition de LITROW : dans lequel on considère les rayons diffractés aux environs de la direction de réflexion privilégiée.

L⁺ B⁺

- Le meilleur montage, parce qu'il satisfait simultanément les deux conditions : dispositif d'EBERT.

Evolution du dispositif d'EBERT - Amélioration de W.G. FASTIE

La figure (32) partie A donne les positions relatives du réseau, des miroirs et des fentes. L'arrangement a été imaginé par EBERT pour de simples raisons de commodité du fait de sa symétrie circulaire.

Les avantages du montage ressortent du travail de CZERNY et TURNER (50) qui ont mis en évidence les corrections partielles des aberrations. Mais ce type abandonné par suite de la difficulté pour l'époque, de construire un miroir sphérique d'ouverture importante, est retrouvée en 1952 par W.G. FASTIE. Suivant un article publié à cette époque, cet auteur propose l'emploi de fentes circulaires (51) en remplacement des fentes rectilignes. Il montre les avantages de cette fente et nous allons reprendre les éléments de discussion (49) pour les appliquer à notre montage.

On sait que, pour un faisceau parallèle et incliné sur l'axe du miroir, on observe, aux environs du plan focal, deux droites F_1 et F_2 à angle droit l'une par rapport à l'autre et perpendiculaire à la direction du faisceau. Entre ces deux focales, au cercle de moindre diffusion, le faisceau semble former une tache circulaire figure (8).

Pour mettre en évidence l'intérêt des fentes courbes, par rapport aux fentes rectilignes, on suppose la droite focale sensiblement parallèle à la fente de sortie, et on peut la considérer comme l'image astigmatique du point A, située sur la fente d'entrée F_e . Les figures (6) et (7) sont tracées dans le plan focal du miroir M.

Figure (8). Soit dL la hauteur de l'élément de droite, image astigmatique du point A. En conservant la valeur expérimentale $dF = F_1 F_2 = 0,4 F \alpha^2 / 4$ - avec $\alpha = W/F$ $dL = \alpha dF = 0,1 W \times W^2 / F^2$

W = distance AA' entre les deux fentes F_e et F_s

Si $W = 20$ cm, $F = 200$ cm, $dL = 2/100$ cm.

Si les deux fentes sont rectilignes. Pour le point A' , situé à l'extrémité de la fente d'entrée, l'élément dL est incliné par rapport à la droite représentée par la fente de sortie. Pour une hauteur de fente $h = 50$ mm la déviation moyenne $W_d = h dL / 2W = 2,5/100$ mm et l'image sur la fente de sortie est représentée sur la figure (6).

Si les deux fentes sont courbes, la déviation maximum équivaut à la moitié de la flèche correspondant à la corde dL (figure 7). Cette déviation maximum vaut :

$$W_d = dL^2 / 8W$$

Avec les valeurs numériques précédentes $W_d = 2,5 \cdot 10^{-6}$ cm.

L'écart reste donc 10^{-4} fois plus petit dans le cas des fentes curvilignes. La hauteur de fente peut être aussi grande que l'on veut, sans porter sur la résolution le flux lumineux se trouve augmenté.

On obtient ainsi un appareil à fentes circulaires de grandes dimensions qui corrigent simultanément l'effet de courbure de l'image d'une droite dans un réseau et l'effet d'astigmatisme : deux points, symétriquement placés par rapport à l'axe du montage, seront considérés comme "stigmatiques". De sorte que deux éléments symétriques d'un cercle centré sur cet axe peuvent servir de fente à un spectrographe de haute résolution, quel que soit le diamètre du cercle et la hauteur des fentes envisagées.

Nous avons choisi ce dispositif comme étant le mieux adapté à notre travail. En effet, la possibilité d'utiliser de plus hautes fentes nous permettra non seulement d'augmenter le flux lumineux transmis, mais aussi d'introduire le second faisceau par l'axe principal de l'objectif THARY PEROT.

Dans notre montage, les fentes d'entrée et de sortie seront donc circulaires et symétriquement placées par rapport à l'axe de rotation du réseau.

c.- Choix d'une distance focale

Si la résolution donnée par un réseau ne dépend pas de la distance focale F des miroirs, qui lui sont associés, cependant, la facilité d'atteindre la résolution théorique se trouve accrue par le choix d'une grande distance focale, puisque la largeur linéaire a correspondant à une largeur angulaire de $d\phi$ est :

$$a = F \times d\phi = \frac{F \tan \phi}{R}$$

Une grande distance focale diminuera la difficulté de réalisation des fentes, notamment dans le recours aux fentes circulaires utilisées dans le montage. Mais d'autre part, une trop grande distance focale conduira à des difficultés mécaniques, par exemple pour obtenir une stabilité convenable.

On peut déterminer une valeur limite de la distance focale, en considérant le diamètre minimum du cercle de moindre diffusion. La grandeur de cette aberration vaut :

$$\frac{1}{32} \cdot \frac{h^3 + \lambda^2}{R^2}$$

La largeur tolérable représente la moitié du diamètre de la tache de diffraction due à la limitation du faisceau par le réseau, c'est-à-dire :

$$F^3 > \frac{1}{16} \frac{h^3 M \sin \psi}{\lambda}$$

2 h = diamètre des miroirs 20 cm

M = largeur du réseau 20 cm

angle de miroitement 60°

longueur d'onde d'utilisation 1,7 μ

On trouve F de l'ordre de 200 cm.

Si la résolution théorique $R_0 = 200\ 000$ pouvait être atteinte, cette valeur de la distance focale donnerait une largeur linéaire de fente $a = 1,73/100$ mm. Mais on n'arrive jamais à la valeur R_0 : le réseau utilisé est vendu pour une résolution réelle égale à 50 ou 60 % de sa valeur théorique dans le visible. Supposons des conditions très défavorables, $R = 50\ 000$, $a = 7/100$ mm.

Une des difficultés importantes pour tirer le meilleur profit des possibilités du réseau viendra du manque de parallélisme des lèvres des fentes curvilignes. Avec les fentes actuelles le parallélisme des deux lèvres d'une fente est assuré à $2/100$ mm près. La plus petite largeur des fentes correspond à la limite de résolution pratique. $R = 100\ 000$.

Une augmentation de la distance focale conduirait à un accroissement du diamètre des miroirs. Pour 400 cm de distance focale, il faudrait doubler le diamètre des miroirs, qui passerait de 20 cm à 40 cm, alors que la largeur des fentes irait de $2/100$ à $4/100$ mm. La difficulté mécanique reste la même et des complications dans le surfaçage des miroirs viennent s'y ajouter.

Cette discussion justifie le compromis que nous avons adopté et de cette manière on pourra finalement compter sur une résolution pratique de l'appareil de 100 000 avec une ouverture de fente de $4/100$ mm.

d - Choix des miroirs

Dans le plan des fentes, deux points symétriques par rapport à l'axe du spectrographe sont exempts d'aberration. On utilisera donc de simples miroirs sphériques concaves comme collimateur et focalisateur. Notre montage ne demande pas l'emploi de miroirs paraboliques de réalisation difficile et de prix élevé.

Dimension des miroirs : Dans un plan vertical figure (9) passent par la fente d'entrée, le flux lumineux est

$$\mathcal{F} = A\delta h$$

β : angle sous lequel on voit la fente d'entrée F_e depuis le miroir collimateur M_c , h : hauteur de fente. A : facteur proportionnel à la brillance de la source.

En un point du réseau tombe un faisceau d'ouverture égal à β . Le flux Φ qui arrive en ce point vaut :

$$\Phi = A\beta l$$

Le réseau se situe sensiblement dans le plan focal du miroir collimateur, c'est-à-dire dans le plan de F_e , donc

$$l = h$$

Mais tous les points du réseau doivent être éclairés (figure 11 et 12). Si H représente la hauteur du réseau, la dimension verticale du miroir collimateur s'écrit :

$$D_v = H + h$$

$$H = 5 \text{ cm}$$

$$H = 15 \text{ cm}$$

$$D_v = 20 \text{ cm}$$

Dans le plan horizontal figure (9) l'ouverture β est très faible permet de considérer qu'en chaque point du réseau R part, vers le miroir M_c de diamètre D_h dans un plan horizontal, une droite parallèle à l'axe ce qui conduit à déterminer le diamètre des miroirs :

$$D_h = L$$

L = largeur du réseau vaut 20 cm

Nous utiliserons donc deux miroirs concaves de diamètre 20 cm correspondant à un rayon de courbure égal à $2 F$ soit 400 cm.

C -- INTRODUCTION ET DETECTION DU RAYONNEMENT INFRA-ROUGE

a -- Source

Les courbes, donnant la répartition spectrale d'un corps noir à différentes températures indiquent, vers $1,65 \mu$, un maximum pour 1700° . Pour les deux ou trois premières octaves du spectre, la lampe à filament de tungstène survoltée se présente comme la source la plus pratique de rayonnement infra-rouge.

Cependant, le pouvoir réflecteur dans l'infra-rouge est élevé pour le tungstène, d'où un pouvoir émissif relativement faible. On a remarqué qu'il serait intéressant de recourir à des filaments de tantale carburé, qui conduiraient à un gain d'émission dans l'infra-rouge de 25 à 30 %. Malheureusement, il n'existe pas encore de fabrication commerciale.

Mais on trouve, sous forme de lampe alimentée en basse tension, 10 Volts - 16 ampères des rubans de tungstène de dimensions 20 x 2,5 mm suffisantes pour couvrir, après grandissement de 2, toute la fente d'entrée du spectrographe.

Le ruban de tungstène W (figure 32) placé au foyer Ma_1 joue le rôle d'objet pour le système afocal, constitué par les miroirs Ma_1 et Ma_2 ; qui en donnent une image 2 fois agrandie W_1 à l'entrée de la cuve d'absorption au foyer Ma_2 .

Grâce au système afocal placé avant la cuve d'absorption le diamètre de cette dernière est minimum.

La figure (32) partie B donne la position des principaux éléments.

Ouverture du faisceau à la source $f/5$

Ouverture du faisceau à l'image W_1 $f/10$

Miroirs	Distances focales
M	
Ma_1	25 cm
Ma_2	50 cm

Distance Ma_1 Ma_2 = 100 cm

M Ma_2 = 100 cm

De cette manière M et Ma_1 se trouvent dans le plan passant par le centre de courbure de Ma_2 et perpendiculaire à l'axe du miroir Ma_2 .

Le miroir Ma_1 se projette sur le miroir M par l'intermédiaire de Ma_2 .

b - Séparation des ordres

L'utilisation d'un réseau entraîne le phénomène de superposition des ordres, qui doivent alors être obligatoirement séparés. En fait, ce phénomène diminue le contraste, et fait travailler l'amplificateur dans de mauvaises conditions, puisque celui-ci reçoit un signal inutile, qui se superpose au signal étudié. De plus la lumière parasite augmente le bruit de fond du détecteur : elle doit donc être éliminée.

La séparation des rayonnements des différents ordres se fait par :

.

- 1 : la sensibilité du récepteur
- 11 : l'emploi d'un filtre
- 111 : le recours à un monochromateur

1 : Sensibilité du récepteur

Les longueurs d'ondes exprimées en μ , tombant simultanément sur la cellule, sont, pour les facettes correspondant à l'angle de niroitement de 54° .

3	)	
4,5	(	non détecté par la cellule au sulfure de plomb
3	)	
2,25	)	
1,8	(	
1,5	)	détecté par la cellule au sulfure de plomb
1,3	(	
1,1	)	
1,0	(	
0,9	)	
0,8	(	

Par conséquent, la solution offerte par la limite de sensibilité du détecteur reste insuffisante.

11 : Filtre

Depuis quelques années des progrès considérables ont été effectués dans le domaine des filtres. Jusqu'ici, les filtres possédaient une courbe de transmission à pente trop faible dans la région de coupure, ce qui laissait passer un complexe de radiations insuffisamment séparées. Actuellement, le recours à des matériaux convenables, (PbS, InSb), permet d'obtenir des écrans présentant, par absorption, une coupure beaucoup plus nette. Etant donné cependant la grande précision de nos mesures, nous craignons que les séparations produites par ces filtres ne soient pas suffisantes, d'ailleurs ils n'ont été introduits sur le marché que depuis le début de notre travail. Quant aux filtres interférentiels, dans les meilleures hypothèses, ils correspondent à 50 % de transmission seulement et ne s'appliquent que dans une région extrêmement limitée.

111 : Recours à un monochromateur

Ce qui précède indique les raisons, pour lesquelles nous avons choisi un monochromateur à prisme de silice, introduit dans un montage WADSWORTH, dont les fentes rectilignes ont été remplacées par des fentes courbes.

Les rayons de courbure et la hauteur des fentes sont identiques à ceux du grand spectrographe. Les fentes peuvent tourner dans leur propre plan, de façon à être rendues parallèles aux fentes F_e .

Nous nous proposons de calculer les caractéristiques de ce monochromateur pour l'associer au spectrographe à réseau, de manière à obtenir les meilleurs résultats.

Les fentes utilisées se caractérisent par une hauteur relativement importante, de l'ordre de 50 mm. On ne peut donc assimiler à un point une fente de grandes dimensions. Par ailleurs pour que le réseau soit totalement éclairé, il faut prévoir un éclairage total de la pupille d'entrée R' constituée par l'image du réseau dans le miroir focalisateur. En raison de la symétrie du montage, la pupille de sortie recevra alors tout le flux qui arrive pour une longueur d'onde donnée. Un premier système A doit recevoir le flux du deuxième système B. On considère les deux parties successives ; (figure 13).

A constitué par la fente F_e et la pupille R' image du réseau dans le miroir M_c
B constitué par la fente F_{ps} et la pupille P' image de la face du prisme dans le miroir de sortie du prémonochromateur à prisme M_{ps} (figure 32).

La distance de la pupille R' au miroir M_c s'écrit :

$$M_c R' = \frac{M_c F_e + M_c R}{M_c F_e - M_c R}$$

$$M_c F_e = 215 \text{ cm}$$

$$M_c R = 200 \text{ cm}$$

$$M_c R' = 2867 \text{ cm}$$

et la distance de la pupille R' à la fente F_e sera

$$R' F_e = 2867 + 215 = 3082 \text{ cm}$$

L représente la largeur du réseau et $L \cos \varphi$ la largeur de la projection sur un plan perpendiculaire à l'axe du faisceau. Dans les conditions d'emploi, $L \cos \varphi$ est sensiblement égal à H hauteur du réseau. On peut considérer la pupille comme un carré de côté égal à

$$15 \times \frac{2867}{200} = 215 \text{ cm}$$

La distance de la pupille P' au miroir $M_{ps} = M_{ps} P' = \frac{M_{ps} F_{ps} \times M_{ps} P_{ps}}{M_{ps} F_{ps} - M_{ps} P_{ps}}$

$$M_{ps} F_{ps} = 30 \text{ cm}$$

$$M_{ps} P_{ps} = 20 \text{ cm}$$

$$M_{ps} P' = 60 \text{ cm}$$

et la distance de la pupille P' à la fente $F_{ps} = 60 + 30 = 90 \text{ cm}$

Les deux parties A et B ont été réunies par l'ensemble de deux miroirs concaves figurés dans le schéma figure (13) par des lentilles M_{p1} et M_{p2} .

La distance focale commune f est telle que sur R' tombent tous les faisceaux venant du centre de M_{p2} et limités par F_c , située au foyer image de M_{p2} .

On a :

$f/5 = \frac{3082}{210}$ d'où $f = 73,3 \text{ cm}$. Soit I l'image de la pupille R' dans le miroir M_{p2} .

$$M_{p2} I = \frac{3082 \times 73,3}{(3082 + 73,3)} = 75 \text{ cm}$$

On conjugue I et P', pupille du prisme, par le miroir M_{p1} .
Calculons la distance $M_{p1} I$.

$$M_{p1} I = \frac{(90 + 75) \times 75}{90} = 137,5 \text{ cm}$$

On peut considérer I comme très proche du foyer de M_{p2} . La hauteur de I vaut 5 cm. La hauteur de la pupille P' doit être égale à :

$$\frac{5 (90 + 75)}{137,5} = 6 \text{ cm}$$

La hauteur du prisme utilisée égale : $\frac{6 \times 20}{60} = 2 \text{ cm}$

Les miroirs M_{p1} et M_{p2} peuvent être remplacés par un seul miroir, suivant la disposition indiquée sur la figure (15). La largeur de prisme utilisée sera égale à la hauteur puisque R' est considérée comme un carré, soit 2 cm.

Remarquons que cette largeur est bien compatible avec la résolution demandée au prisme. La formule de RAYLEIGH $R_0 = edn/d\lambda$ donne la résolution limite. Pour le prisme de silice utilisé la valeur moyenne de $dn/d\lambda = 1,2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-1}$

La largeur de portion de base du prisme utilisée vaut 2 cm environ ce qui conduit à R_0 de l'ordre de 2 000. La résolution, que nous attendons du prisme $= R = \frac{6\,000}{1\,111}$ de l'ordre : de 6. Il n'y a donc pas de limitation de résolution pour le monochromateur à prisme.

Cherchons maintenant à calculer la largeur des fentes du monochromateur à prisme.

La largeur des fentes du monochromateur à prisme se détermine à partir de "l'intervalle spectral libre" ou bande passante admise pour les fréquences des rayonnements introduits dans le spectrographe à réseau de façon à éviter le phénomène de superposition pour deux ordres successifs diffractés par le réseau. Appelons $\Delta\sigma$ la bande passante ainsi définie.

Pour un réseau "Echelette" et dans la direction du miroitement deux rayonnements de fréquences σ'' et σ' ne peuvent être diffractés dans la même direction si la différence est telle que $\sigma'' - \sigma' < \sigma_0$

$$\sigma_0 = 1/2a \sin \phi = \Delta\sigma$$

Dans les conditions d'utilisation $\Delta\sigma = 1111 \text{ cm}^{-1}$

Le réglage de la bande passante admissible s'obtient en agissant sur les fentes associées au monochromateur à prisme. La figure (19) donne les largeurs spectrales passant à travers le système de deux fentes en fonction des largeurs a_1 et a_2 de chacune d'elle. Trois cas se présentent suivant que la fente d'entrée est :

- inférieure
- supérieure
- égale à la largeur de la fente de sortie.

L'examen des trois courbes montre que pour avoir une intensité constante, et pour bénéficier d'un flux maximum, la fente d'entrée du monochromateur doit être plus large que la fente de sortie. On peut ainsi obtenir une bande passante dont la largeur varie à volonté en dépit d'une trop faible largeur spectrale de la fente de sortie.

Dans notre montage, la haute résolution nous impose la largeur de la fente d'entrée du grand spectrographe à réseau et par suite la largeur de la fente de sortie du spectrographe monochromateur à prisme. Le seul paramètre variable reste la fente d'entrée de ce dernier.

En supposant le prisme à 60° utilisé aux environs du minimum de déviation, un indice $n = 1,444$ pour $1,65 \mu$, une distance focale $F = 30$ cm pour les miroirs associés au prisme, on obtient pour une fente de $2/100$ de mm une largeur spectrale de $30 \text{ \AA}$ dans la région $1,65 \mu$.

En considérant la figure (19) pour le cas où la largeur de la fente d'entrée du spectrographe à prisme est supérieure à la largeur de la fente de sortie, on voit que le flux délivré par le système monochromateur demeure constant dans une largeur spectrale.

On peut choisir cette largeur égale à un intervalle spectral libre et déterminer en conséquence a_1 puisque a_2 est déjà imposée par la résolution demandée au grand spectrographe à réseau.

Mais il convient de remarquer que pour une largeur a_2 trop importante, la décroissance de la courbe de part et d'autre de la portion horizontale se fait assez lentement ce qui risque d'entraîner une superposition des ordres pour les parties externes de la bande passante.

Ainsi pour une largeur de fente de $\frac{20}{100}$ de mm $a_2 = 300 \text{ \AA}$ soit le $1/10$ de la portion rectiligne figure (20),

On arrive ainsi, avec des distances focales assez réduites, à un éclairement constant, quelle que soit la résolution attendue.

c - Détecteur

Aucune hésitation n'est possible dans le choix du détecteur, car les cellules photoconductrices surclassent tous les autres détecteurs et apportent une aide essentielle à la technique de la haute résolution. Depuis leur découverte, elles ne cessent de s'améliorer comme les autres semi-conducteurs. Dans le domaine infra-rouge que nous étudions, 1 à $2,5 \mu$, les cellules au sulfure de plomb possèdent une sensibilité optimale.

Nous devons notre cellule aux Services de l'Observatoire de Paris, en particulier à l'obligeance de M. LALLEMAND, que nous remercions vivement. Ce détecteur a été conçu pour fonctionner à température ambiante avec une tension appliquée de l'ordre de 80 Volts. Nous n'avons pas effectué nous-mêmes de mesure de sensibilité, mais la cellule a été vérifiée plusieurs fois au cours de notre travail par les Services de l'Observatoire de Paris. Elle a été considérée comme une des meilleures du type.

Notons qu'il suffirait de remplacer ce détecteur par une cellule au tellure de plomb pour atteindre la région des vibrations fondamentales de valence CH vers $3,5 \mu$.

d - Chaîne d'enregistrement des radiations infra-rouges

Le détecteur reçoit, sous forme d'image réduite, l'énergie délivrée par la fente de sortie du spectrographe, grâce à un miroir de projection de 15 cm de distance focale. Sous l'action du rayonnement, la grande résistance de la cellule diminue, elle permet de suivre les variations d'intensité du rayonnement à travers les spectres des raies d'absorption. Pour arriver à une amplification commode, suivant la technique généralement en usage, on module les radiations incidentes à l'aide d'un secteur tournant à 40 pales, monté sur l'axe d'un moteur à courant continu (12 volts fournis par une alimentation stabilisée). Il donne une modulation de 300 cycles $\pm$ 5 cycles. Un rhéostat permet d'amener la vitesse de rotation du moteur à sa valeur optimum. La fréquence de la tension modulée se compare avec celle d'un générateur basse fréquence étalonné. Les deux tensions sont appliquées aux deux paires de plaques de déviation, en X et en Y d'un oscillographe, et l'on cherche à former une figure simple. On introduit la cellule dans un système d'amplification à 3 étages triodes. Le coefficient d'amplification en tension (3 000) permet d'obtenir (après redressement) une tension continue de 0 à 10 mV. Le bruit de fond dans l'obscurité : 0,1 mV à 0,5 mV (pour une tension de cellule de 80 V). Ces tensions continues se mesurent directement sur l'une des entrées du potentiomètre enregistreur à deux plumes MECI. La chaîne d'enregistrement peut être considérée comme linéaire entre 3 et 10 MV.

Il y a lieu de remarquer que les connections entre la cellule et l'amplificateur doivent être les plus courtes possible. En effet, elles constituent une sonde qui introduit tous les parasites au premier étage de l'amplification. La solution idéale serait l'incorporation de cet étage à l'arrière de la cellule elle-même, y compris sa propre alimentation; ce qui restait malheureusement impossible dans notre cas, vu l'encombrement des éléments amplificateurs à faible bruit de fond, dont on dispose actuellement.

e - Exploration du spectre par la fente de sortie

La rotation du réseau est assurée par un bras de levier en équerre. Une butée micrométrique de haute qualité (défaut inférieur au centième de mm) agit sur l'un des côtés de l'équerre. Un moteur synchrone, associé à un système d'engrenage réducteur ou multiplicateur, permet de faire varier la vitesse de déroulement du spectre (rapport, 1/2, 1/3, 1/5).

On vérifie la stabilité mécanique du dispositif d'entraînement, d'une façon très précise, grâce aux franges données en lumière visible. Nous avons constaté deux types d'accidents : les sauts brusques et les variations lentes. Les sauts brusques peuvent être réduits en réglant l'action d'un ressort de rappel du bras sur la vis micrométrique; les variations lentes sont plus

importantes. Nous n'avons réussi que partiellement à les éliminer. Dans les meilleures conditions, elles sont de l'ordre de 10 % de la distance interfranges; soit, sur un déplacement de la vis de 2/100 mm, une variation de 2 μ .

Nous verrons que ces irrégularités ne se présentent pas comme gênantes, en raison du contrôle direct des longueurs d'onde, qui sera décrit dans le chapitre suivant.

D - REPERAGE OPTIQUE

A - RAPPEL THEORIQUE SUR LA PRODUCTION DE FRANGES EQUIDISTANTES EN FREQUENCES A PARTIR D'UN ETALON FABRY PEROT UTILISE EN TRANSMISSION.

1 - Intensité transmise

Rappelons rapidement certaines propriétés que nous utiliserons dans ce qui suit.

L'intensité transmise à l'infini par un étalon Fabry-Perot suit la loi :

$$I/I_0 = \frac{1}{1 + n \sin^2 p} \quad (\text{Fonction d'AIKY})$$

p : variable, sans restriction de valeur, tel que $p = \sigma \Delta$

σ : $1/\lambda$ nombre d'ondes de la lumière utilisée.

Δ : chemin optique entre deux faisceaux élémentaires. Il tient compte de tous les retards possibles dûs au chemin réel comme au déphasage.

n : facteur, qui dépend du pouvoir réflecteur R des lames constituant l'étalon

$$n = \frac{4R}{(1-R)^2}$$

La fonction I/I_0 se trouve décrite par la courbe d'AIKY figure (21)

Les caractéristiques de cette courbe sont :

- ses maximums équidistants dans l'échelle des p , qui correspondent à des valeurs entières de p
- la largeur d_p des pics de transmission, déterminée pour une hauteur telle que $I/I_0 = 1/2$.

.

$$dp_p = \frac{2}{\sqrt{p}} = \frac{1}{\sqrt{p+1} - \sqrt{p}}$$

- la finesse $N = \frac{\Delta p}{dp} = \frac{1}{\frac{2}{\sqrt{p}}} = \frac{\sqrt{p}}{2} = (p+1) - p = 1$

b - Application de la courbe d'AIRY à l'obtention d'un spectre cannelé, à partir d'une source donnant une émission continue

Puisque p est une fonction linéaire de σ^2 à Δ constant ($p = \sigma^2 \Delta$) la courbe d'Airy garde la même forme si l'on met σ^2 en abscisse au lieu de p .

p devient σ^2 et $N = \frac{\Delta \sigma^2}{d\sigma^2}$

de devient $d\sigma^2$

Donc, si l'on envoie par l'alignement du miroir blanc, le spectre de la lumière blanche par l'alignement des miroirs l'intensité (ou l'absorbance) de $\Delta\sigma^2$, qui constituent des raies spectrales pour les spectres d'émission analysés simultanément.

c - La qualité de la surface et le pouvoir réflecteur limite le contraste des franges

Les défauts de surface sont analogues à des variations de l'espacement. On peut imaginer qu'il se produit plusieurs systèmes d'anneaux juxtaposés, créant un élargissement du système principal. La valeur de p , qui donne un pic de transmission se déplace de dp et on peut définir une finesse fonction des défauts $N_d = 1/dp_d$. Quelle que soit la répartition choisie pour les défauts, on arrive au même résultat avec une bonne approximation, en évaluant $dp_d = 2 \text{ de } \sqrt{\lambda}$. Habituellement, on exprime la qualité d'une surface par la valeur "de" mise sous la forme de $de = \lambda/n$, donc la finesse

$$N_d = 1/dp_d = (1/2) \times (n/\lambda) = n/2$$

Le pouvoir réflecteur influence la largeur à mi-hauteur d'un pic de transmission et la quantité $1/dp_r = N_r$ caractérise la limite de la finesse des lames, due au pouvoir réflecteur. Elle doit être du même ordre de grandeur que la finesse, liée aux défauts N_d .

Si l'on a des galets de surface telle que $n = 15$, $N_d = 15/2 = 7,5$.

R se détermine par : $N_d = 7,5 = N_r = \pi \sqrt{R}/(1-R)$

Pour $R = 60 \%$, $N = 6$; pour $R = 70 \%$, $N = 9$. Ces conditions ne sont pas prohibitive. Nous en ferons l'application dans un prochain paragraphe.

.....

d - Ouverture du faisceau

Nous venons de voir que les imperfections donnent une certaine largeur spectrale aux pics de transmission. Un élargissement spectral identique peut se produire, si le faisceau n'est pas rigoureusement parallèle. Un premier élargissement étant imposé par le pouvoir réflecteur et les défauts, on peut donc tolérer une ouverture maximum du faisceau, qui produise le même effet. Pour une longueur d'onde donnée, on déterminera ainsi un plus grand flux lumineux sans perdre sur la finesse. Pour un rayon voisin de la normale, on peut écrire :

$$p = \sqrt{2} \times 2 \pi n e \cos(\theta) = \sqrt{2} \times 2 \pi n e \frac{di^2}{2}$$

$$p + dp = \sqrt{2} \times 2 \pi n e \frac{di^2}{2} \quad \text{mais} \quad dp = 1/N$$

$$di^2 = \frac{1}{\pi n e \sqrt{2}}$$

Le diaphragme a un diamètre $D = F \times di$ avec F distance focale de la lentille de projection. Si $N = 6$ $n = 1$ $e = 0,25 \text{ cm}$; $\sqrt{2} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$, on trouve $D = 6 \text{ mm}$ environ.

e - Influence de la pression et de la température

Les deux galets de l'interféromètre sont séparés par une couche d'air ambiant. En supposant que la masse spécifique suit la loi de GLADSTONE $\left(\frac{n-1}{d}\right) = \text{constante}$, on a $n-1 = kP$. P = pression de l'air.

$$\frac{1}{n-1} \frac{dn}{n-1} = \frac{dP}{P}$$

Pour une variation de 1 mm de mercure dans la pression de l'air, la variation d'indice s'écrit :

$$dn = 3 \times 10^{-4} \times \frac{1}{760} = 4 \times 10^{-7}$$

Cherchons l'influence d'une variation de pression de l'air sur les pics de transmission, on a :

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2 n e}$$

On observe donc, d'une part une variation dans la position des raies, et d'autre part une modification dans l'écartement des maximums. Nous chiffrons quantitativement ces effets.

1°/ Pour un pic de transmission donné, c'est-à-dire à p constant on a :

$$\frac{d\sigma}{d\sigma} = \frac{-\sigma}{n}$$

Les valeurs entières de p , c'est-à-dire les maximums de transmission, se trouvent déplacés dans l'échelle des nombres d'ondes d'une quantité

$$\frac{d\sigma}{n}$$

Pour $\sigma = 6.000 \text{ cm}^{-1}$, une variation de pression de l'air de 1 mm de mercure, entraîne une variation en position de :

$$\sigma = -2.10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

Pendant une expérience, la variation de pression ne dépasse pas 10 mm de mercure, les déplacements possibles, dans les positions des maximums d'interférence, restent donc inférieure à 2/100 cm, limite de précision des pointés.

2°/ L'écartement des pics varie de : $\frac{1}{\sigma} = \lambda/n$

Pour $\sigma = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ et une variation de pression de 1 mm, la variation de l'écartement des franges est 10^{-5} cm . Cette variation d'écartement reste donc négligeable.

Influence de la température : En supposant un coefficient de dilatation de la silice de $0,35.10^{-6}$, une variation de 1° centigrade entraîne la même modification qu'une variation de pression de 1 mm de mercure.

La pièce où se trouve le spectrographe, est thermostatée. La température, varie au maximum de 1/2° centigrade sur une période d'une semaine. D'ailleurs l'effet d'échauffement, par absorption des radiations dans les galets, se trouve éliminé avec l'emploi de substance non absorbantes dans le proche infra-rouge. De plus, le système monochromateur placé avant l'étalon, comporte des lentilles qui arrêtent une forte partie du rayonnement infra-rouge pouvant se transformer en chaleur.

B - REALISATION PRATIQUE DU MONTAGE

a - Constitution de l'étalon

L'interféromètre proprement dit est constitué par l'espace rempli d'air ambiant, limité par deux galets. Nous avons fait polir les surfaces avec une précision de $\lambda/15$. Ces galets, d'une épaisseur de 15 mm, sont légèrement prismatiques de façon à rejeter hors de la normale à la lame les images de réflexions multiples qui se forment à l'intérieur même des galets. L'angle entre les faces d'un galet se tient aux environs d'une minute. Le verre spécial infra-rouge PARAMONTOIS utilisé pour ces galets, transmet l'infra-rouge jusque vers 3μ avec une absorption inférieure à 20 %. Les faces extérieures ont subi un traitement antiréfléchissant pour un minimum de réflexion vers $5\ 000 \text{ \AA}$. Le traitement des faces assure un pouvoir réflecteur de 65 % et une absorption maximum de 1 %.

La limite de résolution guide le choix de l'épaisseur dans les cales de silice. Si le spectrographe sépare $0,05 \text{ cm}^{-1}$, nous placerons des repères tous les $0,5 \text{ cm}^{-1}$ aux environs de $1,65 \mu$. Ainsi la période des maximums se trouve assez éloignée de la largeur spectrale de fente, c'est-à-dire de la limite de résolution. On est ainsi à l'abri d'un manque de contraste, lors d'un enregistrement du spectre cannelé à l'aide d'une fente trop large par rapport à la période de ces maximums.

Supposons que la région infra-rouge étudiée se situe dans le sixième ordre du réseau, et que l'on obtienne des franges visibles au 18ème ordre : à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ dans le 6ème ordre correspond $1,5 \text{ cm}^{-1}$ dans le 18ème. En éclairant l'étalon avec la lumière visible, l'espacement devra être égal à $e = 1/2 \times 1/\Delta\sigma$ soit $1/2 \times 1/1,5 = 0,35 \text{ cm}$. Les cales de silice utilisées, d'épaisseur $e = 0,25 \text{ cm}$, donneront des pics légèrement plus espacés. Le fait d'employer des repères moins serrés n'est pas un désavantage pour l'étalonnage. Ainsi, en utilisant un étalon de faible pouvoir réflecteur courbe (II) figure (22), on peut suivre, grâce aux variations des pentes des pics, les incidents dans l'exploration du spectre par la fente. Dans le cas d'un étalon à fort pouvoir réflecteur (courbe I) figure (22), il n'est pas possible d'apporter de correction dans l'étalonnage entre deux maximums, si ce n'est en tenant compte de la valeur moyenne des incidents, par mesure de la distance entre les deux pics.

Le réglage de parallélisme de surface des galets, constituant la lame, se fait par un ensemble, vis et ressort, agissant directement sur les galets dans l'axe des cales. Les galets prennent place dans des couronnes en acier ordinaire, et restent maintenues latéralement par trois cales de liège placées à 120° les unes des autres.

b - Montage optique

L'étalon dont nous venons de décrire les caractéristiques se trouve monté de la manière suivante, figures (26), (32 partie C).

Principe : Une source à brillance élevée Az forme à travers le prisme Pe, un spectre visible sur la fente Fe2. Sa largeur est choisie de façon à éliminer la superposition des ordres dans le spectre donné par le réseau.

La fente Fe2, agissant comme source, conduit à un faisceau parallèle, sur le trajet duquel se trouve placé l'interféromètre. La portion d'anneaux à l'infini, diaphragnée par l'image de la fente Fe2, dans le système de lentille Le3, Le4, se trouve projetée, par la lentille Le4, sur la fente d'entrée Fe du spectrographe à réseau.

Le spectrographe à réseau analyse un faisceau visible incident, ayant traversé l'étalon, et la fente de sortie reçoit ainsi un spectre cannelé, que l'on détecte avec un photomultiplicateur.

Réalisation : figure (17) figure (32) - L'étalon est éclairé à l'aide d'un arc concentré LCT 100 Watts. (diamètre de la source 2 mm). L'image de cette source constitue, sur les lèvres de la fente d'entrée, un diaphragme horizontal de 4 mm pour le système des anneaux projetés. L'ensemble des lentilles Le3 et Le4 donne un grandissement de 2. Le diaphragme vertical est constitué par les lèvres de la fente d'entrée Fe du spectrographe, le maximum d'écartement étant 10/100 mm. Le diaphragme rectangulaire ainsi constitué se montre bien compatible avec l'ouverture maximum du réseau, qui tolère un diaphragme circulaire de 6 mm de diamètre.

La conjugaison des éléments est du type :

<u>Premier élément du système conjugué</u>	<u>Système assurant la conjugaison</u>	<u>2ème élément du système conjugué</u>
Source (fente Fe ₂)	Le ₃ + Le ₄	trou du diaphragme Fe
Réseau	Le ₄ + Mc	Le ₃ et lame de l'étalon

Les points suivants : Az - Fe₁, Fe₂ Fe sont conjugués, ainsi que les plans suivants : Le₂, PF (Le₄) réseau et lames de l'étalon.

- 42 -

Le système Le_4 et Mc donne un grandissement de 4. Le diamètre de 50 mm de l'étalon et de la lentille respecte l'ouverture f/10 du grand spectrographe. Le diamètre du faisceau sortant de Mc est : 200 mm et couvre entièrement le réseau.

Sélection des longueurs d'onde pour l'éclairement en rayonnement visible de l'étalon FABRY PEROT.

On produit les franges dans le spectre continu de lumière visible diffractée dans le 18ème ordre du réseau tandis que le rayonnement infra-rouge provient du 6ème ordre. A un intervalle spectral libre de 1111 cm^{-1} dans le 18ème ordre correspond un domaine spectral de $1111 \text{ cm}^{-1}/3 = 373 \text{ cm}^{-1}$ dans le 6ème ordre.

Cet intervalle, dans lequel on peut obtenir des franges sans superposition d'ordres est donc trop petit pour les études envisagées puisqu'il ne couvre qu'une fraction du domaine spectral infra-rouge à étudier en une seule opération. Il faudrait prévoir, pour une analyse spectrale portant sur 600 cm^{-1} dans l'infra-rouge, deux filtres à courbe de transmission en cloche pour obtenir des camélures sans superposition dans le visible. Les maximums de transmission du filtre étant situés de part et d'autre du centre de l'intervalle étudié. Il y aurait par conséquent autant de paires de filtres à prévoir que de bandes à étudier. Quant aux filtres commerciaux, agissant comme passe-bas des fréquences, ils ont une courbe de transmission dont la pente est trop faible. En associant ces filtres avec la courbe de sensibilité du détecteur, nous n'avons pas réussi à éliminer le brouillage des fentes (figures 23 et 27) par suite de la présence de lumière parasite favorisée par un accroissement de sensibilité du détecteur pour les rayonnements, non entièrement absorbés par le filtre, du côté des fréquences basses.

Pour des raisons de souplesse d'emploi, nous avons préféré utiliser un prisme, dont une simple rotation permet d'obtenir des franges dans un même ordre du réseau, c'est-à-dire des franges d'écartement constant à la précision des mesures. Nous verrons qu'il est intéressant aussi d'obtenir à orientation fixe du réseau, des franges dans des ordres différents, ce qui permet d'envisager une application de la méthode des excédents fractionnaires, à la mesure de la constante de l'étalon (cf. p. 47). Les remarques (cf. p. 33), faites à partir de la figure (19) au sujet de la séparation des ordres infra-rouge restent encore valables pour la séparation du complexe de radiation visible, projeté sur la fente d'entrée du grand spectrographe à réseau. La largeur de la fente de sortie du monochromateur est encore ici imposée par la fente d'entrée du grand spectrographe à réseau.

.

Pour la fente d'entrée du monochromateur on peut appliquer la formule :

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \Delta\sigma$$

La dispersion linéaire vaut environ $6 \text{ \AA}^{\circ}$ pour $2/100 \text{ mm}$ et pour une bande passante de $300 \text{ \AA}^{\circ}$ on ouvrira la fente d'entrée de 1 mm .

On repère très facilement, par l'observation directe des franges, la limite des ordres contigus, en plaçant un peu avant la fente de sortie du spectrographe à réseau un miroir plan, qui renvoie le faisceau vers l'observateur. figure (24). En agissant sur la largeur de la fente d'entrée Fe_1 du monochromateur à prisme, on amène le côté correspondant aux faibles longueurs d'onde du spectre d'ordre inférieur. Le numéro de l'ordre est connu par repérage d'une raie de couleur analogue à celle du spectre cannelé, auquel elle est superposée. La figure (24) montre ce que l'on observe et la façon de procéder au moyen de la raie $5461 \text{ \AA}^{\circ}$ du mercure, que l'on observe dans le 10^eme ordre.

Il faut retenir qu'on limite la bande spectrale, introduite dans le spectrographe à réseau, au moyen de la fente d'entrée du monochromateur à prisme, ce qui permet d'effectuer les réglages précédemment décrits. Bien que la solution de séparer les ordres par un prisme ait été adoptée, nous avons cependant envisagé l'utilisation de filtres interférentiels. Mais il nous faudrait un trop grand nombre de filtres pour rendre l'appareil utilisable dans des études s'adressant à des longueurs d'ondes très diverses.

c - Réglage optique de l'étalon

On cherche d'abord à former des anneaux à l'infini par transmission en lumière visible. La source est une surface dépolie éclairée par une lampe Philips à vapeur de sodium. On regarde les anneaux se former sur la source à travers l'étalon, en agissant sur les vis qui règlent le parallélisme des galets. La monture est ensuite introduite sur le trajet optique décrit précédemment; on éclaire l'étalon avec un faisceau de grande ouverture. On sait que le système d'anneaux est centré sur la normale à la lame interférométrique. On amène à coïncidence la normale repérée par le centre du système d'anneaux avec le trajet optique déterminé au préalable. Source, prisme Fe , Fe_2 , Fe . On fait tomber sur la fente d'entrée Fe le centre du système d'anneaux, par l'intermédiaire de deux vis situées sur la monture obtenue en lumière monochromatique, l'une assure un mouvement vertical de l'image, l'autre entraîne l'ensemble de la monture et du cylindre de protection dans un mouvement horizontal. Si le système optique est bien réglé, on doit voir, sur la fente de sortie du spectrographe, une succession de franges noires et colorées, dont les bords sont parfaitement parallèles aux lèvres

de la fente. figure (17).

Remarquons que le fait d'éclairer l'étalon avec un rayonnement visible pour donner des repères au spectre infra-rouge, tend à diminuer l'écartement des galets par rapport à ce qu'ils devraient être si on voulait obtenir des repères de même espacement, avec un éclairage en longueur d'onde infra-rouge. Donc pour des repères identiques, le réglage de l'étalon (entr'autre avantage) présente moins de difficultés. On peut, en particulier, utiliser pour ce réglage des raies d'émission un peu élargies, puisque les anneaux possèdent des diamètres plus grands.

d - Chaînes d'enregistrement du rayonnement visible

Le flux lumineux ayant traversé l'étalon FABRY PEROT passe dans le grand spectrographe puis tombe sur un photomultiplicateur 931 A R.C.A. Les variations de courant anodiques sont recueillies à travers une résistance de 1 M Ω . Le potentiomètre enregistreur LEEDS et NORTHERUP (Moci) admet seulement une impédance d'entrée de 5 000 Ohms. On a donc introduit, entre le photomultiplicateur et l'enregistreur, un système adaptateur d'impédance. C'est un système cathode Follower, utilisant une double triode (12 AU 7). Ainsi le courant constant d'une triode, qui se superpose aux variations intéressantes, se trouve compensé par le courant fourni par l'autre. Un déséquilibre du montage symétrique est rendu possible grâce à un rhéostat de 15 Ohms, ce qui permet de faire varier la position du zéro de l'enregistreur. La haute tension, appliquée à la chaîne potentiométrique du photomultiplicateur, est fournie par une alimentation stabilisée C R C de débit maximum 3 mA. La tension appliquée varie de 200 à 1 000 Volts, pour une ouverture de fente du spectrographe de 15/100 mm à 5/100 mm pour une longueur d'onde de 5 000 Å. Le photomultiplicateur et sa chaîne potentiométrique sont placés dans une enceinte étanche contenant du silicagel.

C - ETALONNAGE DU SPECTROGRAPHE A RESEAU

a - Repérage des longueurs d'onde

Le repérage approximatif des longueurs d'ondes, dans une région infra-rouge, peut faire appel aux raies d'émission visible diffractées simultanément dans les ordres supérieurs du réseau. On utilise à cette fin des lampes commerciales à vapeur de sodium ou mieux à vapeur de mercure. Le nombre plus important de raies intenses donné par cette dernière lampe, permet de localiser visuellement avec plus de précision la région infra-rouge recherchée. La multiplicité

des ordres, dans lesquels tombent les longueurs d'ondes visibles entraîne une très grande complexité du spectre enregistré. L'observation directe des raies visibles sur la fente de sortie du grand spectrographe apporte une aide précieuse au dépouillement du spectre des raies d'émission.

Avec l'enregistreur "MECI" à double plume, nous avons la possibilité de procéder aux enregistrements simultanés de deux faisceaux passant en des hauteurs différentes de la fente du spectrographe. C'est ainsi que pour un premier repérage, on peut enregistrer :

- a/ la courbe du spectre d'absorption infra-rouge
- b/ une courbe de raies d'émission du domaine des radiations visibles.

Cependant, certaines précautions doivent être prises dans la comparaison point par point des deux enregistrements. L'emploi des fentes courbes supprime théoriquement la correction d'étalonnage, que l'on introduit habituellement pour deux faisceaux parcourant des chemins optiques différents et issus de deux points séparés sur la fente d'une hauteur y , à savoir :

$$\Delta \nu = -\nu_y^2 / 2f^2$$

ν : fréquence observée

f : distance focale du monochromateur.

Cependant, nous avons encore constaté des écarts systématiques entre les deux positions d'une raie d'émission de même longueur d'onde, provenant de deux faisceaux différents. Pour essayer de déterminer les raisons de ces déplacements et connaître son ordre de grandeur, nous avons enregistré simultanément, les raies d'émission de deux lampes à vapeur de sodium. Le faisceau de l'une des lampes emprunte le trajet optique passant par l'étalon Fabry-Perot figure (12a) l'autre le trajet ordinaire du faisceau infra-rouge figure (18b). Les deux plumes fournissent alors un signal, dont on constate les déplacements mutuels même après échange des deux sources. Le décalage observé est de l'ordre d'une demi-frange, soit $0,3 \text{ cm}^{-1}$ à $6\,000 \text{ cm}^{-1}$.

Donc pour éviter toute erreur, il est indispensable que les raies de référence soient placées sur le même chemin optique que le spectre à étalonner. Ainsi nous avons fait très souvent appel aux raies d'absorption du méthane bande $2 \nu_3$, figures (35 et 36), en plaçant, en série avec la cuve d'absorption contenant le gaz à analyser, une autre cuve, remplie de méthane. La supériorité du procédé sur l'emploi des lampes réside dans la possibilité de régler l'intensité des bandes d'absorption utilisées comme référence, en agissant sur la pression du gaz, c'est-à-dire en faisant varier le nombre de molécules.

De plus, les raies d'émission suffisamment intenses possèdent souvent une largeur naturelle de raies beaucoup trop grandes pour permettre un pointé précis de leurs positions. Les seules raies utilisables proviennent des lampes de gaz rares; ainsi la figure (34) donne une raie d'émission d'une lampe Philips au krypton, placée sur le trajet optique d'un faisceau infra-rouge traversant une cuve remplie de iodure de méthyle. Près de la raie $8928,6 \text{ \AA}$, prise dans le onzième ordre, se trouve une raie d'iodure de méthyle de la branche perpendiculaire représentée par R_{Q_0} .

La raie du krypton possède une finesse comparable à la raie d'absorption infra-rouge. Le cas présenté dans la figure (34) constitue une solution idéale. En général, à l'échelle de la dispersion obtenue dans notre montage, les raies de références apparaissent d'une façon trop espacée. On a donc recours, pour trouver les étalons secondaires nécessaires, à l'étalonnage continu, donné par les franges de FABRY-PEROT, enregistrées simultanément avec le spectre d'absorption à l'aide de la deuxième plume. Ces franges, produites dans le visible, proviennent d'un faisceau lumineux distinct du faisceau infra-rouge. Ces franges, peuvent être utilisées à deux fins :

a/ Connaître avec une haute précision la distance entre deux raies d'absorption d'infra-rouge.

b/ Connaître la valeur absolue de la position d'une raie, à partir d'une raie de référence, par évaluation du nombre de franges et de fractions de franges qui la séparent de la raie à étalonner.

Les enregistrements comportent donc : figure (34 - 35 - 36).

a/ La courbe du spectre d'absorption infra-rouge auquel se superposent les raies d'émission étalon (ou d'absorption).

b/ La courbe des maximums de transmission de l'interféromètre Fabry-Perot.

L'étalonnage précédent demande la connaissance parfaite de l'équidistance $\Delta\sigma$ des maximums de transmission interférentiels, c'est-à-dire la valeur $2e = 1/\Delta\sigma$.

b - détermination de la constante de l'étalon

On obtient d'abord une valeur approchée de $2e$ par la mesure de $(N + f)$ franges et fraction de frange, comprises entre deux nombres d'ondes étalons.

$2e$ se calcule à partir des deux équations :

$$(N + f) = (\sigma_2 - \sigma_1)$$

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2e}$$

Si $N = 300$ franges connues à 0,1 frange près $\frac{300}{N} = \frac{1}{3000}$

σ peut être déterminé avec une précision suffisante par les tables pour ne pas apporter d'incertitude sur la valeur de $2e$. Donc : $\frac{d\Delta 6}{\Delta \sigma} = \frac{dN}{N}$ et

$$\frac{d(2e)}{(2e)} = \frac{1}{3000}$$

La détermination précise de $2e$ comporte la mesure des excédents fractionnaires pour différentes longueurs d'ondes connues, éclairant l'étalon. On a :

$$2e = p_k \lambda_k = p_{k+n} \lambda_{k+n} = \dots\dots\dots$$

Les λ_k considérés seront les longueurs d'ondes transmises dans les différents ordres, pour une position fixe du réseau, et le rapport

$$\frac{\lambda_k}{\lambda_{k+n}} = \frac{k+n}{k} \quad \text{représentent le rapport des ordres du réseau}$$

Cette méthode permet de travailler avec la connaissance d'une seule raie étalon. Le rapport $\frac{k+n}{k}$ vaut un entier + $\frac{n}{k}$. La quantité $\frac{n}{k}$ doit être supérieure au minimum de fractions de franges décelables, par exemple 0,1 frange. Pour satisfaire cette condition, on doit utiliser des rayonnements dans des ordres non contigus.

Le nombre de valeurs entières de p à choisir pour une valeur k donnée, est strictement limité par la valeur approchée de $2e$ précédemment trouvée.

$$p_k = \frac{2e}{\lambda_k}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{d(2e)}{2e} + \frac{d\lambda}{\lambda}$$

peut être connu avec une précision suffisante et

$$\frac{dp}{p} = \frac{d2e}{2e} = \frac{1}{3000}$$

Supposons que $\lambda = 5\,000 \text{ \AA}$, $e = 0,25 \text{ cm}$, $p = 10^4$
on a $dp = 3$ environ. Donc la valeur de p à choisir = $\frac{2e}{\lambda k} \pm n$
avec $n = 1, 2, 3, 4$ résultent du tableau suivant :

λ_k

$N_k + n + \varepsilon_k$	$N_{k+1} + n = p_k \frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}} + n \frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}}$
$N_k + 1 + \varepsilon_k$	$N_{k+1} + 1 = p_k \frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}} + \frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}}$
$N_k + \varepsilon_k$	$N_{k+1} = p_k \frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}}$
$N_k - n + \varepsilon_k$	$N_{k+1} - n = p_k \frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}} - n \frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}}$

La valeur connue de p_k sera, comme il est d'usage dans la méthode telle que les excédents fractionnaires calculés correspondent aux excédents fractionnaires expérimentalement trouvés, pour tout un ensemble de longueurs d'ondes. Pratiquement, on enregistre simultanément une raie de référence, et les franges obtenues pour les radiations visibles correspondent à un ordre déterminé du réseau. On effectue cet enregistrement pour un certain nombre d'ordres. figure (25).

L'avantage de notre méthode réside dans le fait que l'on n'utilise qu'une raie de référence, dont on connaît la forme, ce qui élimine une cause d'erreur dans le choix du repère des longueurs d'onde. Les rapports des longueurs d'onde comme nous l'avons dit précédemment sont bien connus puisque'ils sont l'inverse du rapport des ordres du réseau.

Limite de la précision sur l'épaisseur; la valeur $2e$ est donnée par

$$2e = \lambda_k (N + i)$$

Dans cette expression, sont connus sans ambiguïté : $N + i$ et λ_k déterminés précédemment. La précision, avec laquelle on connaît λ_k dépend de l'erreur commise sur la position équivalent à λ_k sur les franges visibles enregistrées. En dehors d'erreurs de pointage, évaluées à 1/20 de franges soit environ $0,05 \text{ cm}^{-1}$; il faut tenir compte d'un déplacement en longueurs d'onde sur les spectres correspondant aux deux faisceaux issus de points différents de la fente d'entrée, comme il a été indiqué plus haut.

Nous avons effectué la mesure des excédents fractionnaires, pour les franges données, dans les différents ordres du visible coïncidant avec la région de la raie de sodium $5889 \text{ \AA}$, prise dans le 15^{ème} ordre du réseau, puis avec la région de la raie de mercure $5460 \text{ \AA}$ prise dans le 16^{ème} ordre du réseau. Nous n'avons pu mettre en évidence des différences systématiques entre les mesures faites à $5889 \text{ \AA}$ et $5460 \text{ \AA}$; nous sommes parvenus à la valeur $2e = 1,99395$ comme

.....

valeur moyenne de 1,9939 cm

1,9938 cm

1,9941 cm

Cette méthode, dont la précision théorique semble très prometteuse, est d'une application délicate, par suite de la difficulté d'avoir la valeur absolue de la longueur d'onde sur l'enregistrement des raies. On arrive, en définitive, à la même précision qui s'obtient en partant d'un intervalle spectral, correspondant à un nombre très élevé de franges d'interférence. Toutefois, on doit noter que l'emploi des ordres successifs du réseau permet de limiter les recherches de positions obtenues pour une seule longueur d'onde; ce qui permet de croire à l'intérêt de cette méthode.

Dans les enregistrements deux maximaux seront séparés par

$$= 0,6645 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}$$

Donc ce dispositif permet un étalonnage suffisamment précis dans toute l'étendue du spectre.

Actuellement, l'emploi d'un étalon sans précautions exceptionnelles d'isolement thermique dans l'air ambiant d'un laboratoire, et le peu de données sur les raies étalon, dans le proche infra-rouge, limitent la précision dans la mesure absolue des longueurs d'onde des raies.

Par contre, les distances inter-raies peuvent être connues avec une précision seulement limitée par la forme des raies.

E - CUVE D'ABSORPTION

a - Principe

L'étude des structures fines s'appliquent uniquement aux corps à l'état gazeux, pris sous des pressions pouvant atteindre quelques centimètres de mercure seulement. Pour obtenir une absorption suffisamment intense, en dépit de la faible pression, on compense le petit nombre de molécules, par un allongement du trajet optique. Ceci implique une section croissante du faisceau, au cours de la propagation du rayonnement dans le gaz absorbant. Le diamètre de la section devient rapidement incompatible avec les autres impératifs de l'expérience, en particulier du point de vue encombrement, si l'on n'utilise pas certains arrangements de faisceaux.

L'imagination des chercheurs s'est donnée libre cours pour obtenir le maximum de trajet optique dans le minimum de place, sans diaphragmer le fais-

ceau. La cuve de J.U. WHITE, améliorée par G. HERZBERG, comporte deux miroirs A et B, placés en regard d'un troisième miroir sphérique concave, de même courbure que les précédents. Les radiations, entrant par l'une des fentes sont focalisées sur l'autre, après un nombre de réflexions à l'intérieur du système, qui ne dépend que de l'angle formé par le miroir A et B entre eux.

Un autre type de cuve décrite par M. VACHER comprend deux miroirs sphériques concaves identiques, placés en regard, et dont la distance mutuelle règle le nombre de réflexions. Cette cuve présente l'avantage de faire travailler les miroirs suivant leur axe. Malheureusement, une partie centrale des miroirs est évidée; elle élimine un certain pourcentage de rayonnement. Le dispositif demeure valable, tant que l'on met en jeu des faisceaux de forte ouverture, $F/2,5$ comme dans la réalisation de A. HADNI.

Nous avons d'abord introduit un montage du type VACHER, à l'intérieur du tube que nous décrirons plus loin. Devant la trop faible transmission de l'ensemble, nous avons dû renoncer à son emploi, et adopter un système simplifié à un seul miroir, afin de conserver l'usage du tube qui doit répondre à deux nécessités essentielles à savoir :

a/ la possibilité de chauffage des gaz d'une part,

b/ assurer la conservation de l'étanchéité, quelle que soit la température d'autre part.

b - Caractéristiques de la cuve (figure 28).

Un tube en pyrex de 80 cm de long et 7 cm de diamètre, terminé par deux rodages coniques, constitue la cuve d'absorption. Les fermetures des deux extrémités sont différenciées. Pour l'une, un simple plan poli optiquement sert de passage au faisceau lumineux et, pour l'autre un manchon chauffant, qui se prolonge à l'intérieur du tube sur 15 cm. Dans ces conditions l'une des extrémités rodées au moins reste à température ordinaire, lors du chauffage du tube et évite le blocage du rodage, qui se produit lorsque la graisse à vide s'élimine à chaud. Un joint de caoutchouc, s'appuyant sur deux bourrolets de verre, évite un enfoncement progressif du rodage, à la suite de compressions et dépressions successives à l'intérieur de la cuve. La seconde extrémité peut être ouverte de l'intérieur, en prenant appui sur le bord du rodage.

La durée de maintien du vide après pompage prolongé est de un mois sous 1 mm de mercure.

Deux résistances de 20 Ohms, montées en parallèle assurent le chauffage pour une puissance de 1 000 Watts. Ce chauffage s'applique sur une longueur de 60 cm de façon à réaliser une température aussi homogène que possible dans le tube.

Trajet optique à l'intérieur du tube (figure 28)

A environ 50 cm de la face plane, on place un miroir sphérique concave de 25 cm de distance focale et de 50 mm de diamètre.

Il donne une image sur la fente d'entrée du monochromateur située, elle aussi dans le plan du centre de courbure. Il est éclairé par une image de la source, formée dans le même plan. Le trajet optique vaut $25 \text{ cm} \times 2 \times 2 = 100 \text{ cm}$, avec une ouverture du faisceau de $F/10$.

Repérage des températures : Les températures se repèrent avec un thermocouple cuivre-constantan, qui pénètre dans la cuve par l'intermédiaire d'un passage électrique soudé à un rodage conique. On étalonne le couple par rapport à un thermomètre placé simultanément dans la cuve.

Mesure des pressions : Elle s'effectue grâce à un manomètre à mercure relié au système de remplissage, lui-même fixé à la cuve par un second ajutage. figure (29).

On trouvera dans cette partie, les différents spectres de structure fine, de vibration-rotation, pour les molécules de symétrie C_{3v} : dérivés monohalogénés du méthane, méthylacétylène, acétonitrile. Les spectres ont été pris dans la région de $6\ 000\text{ cm}^{-1}$; en particulier, il s'agit, comme nous le verrons plus loin, du premier harmonique de la vibration asymétrique de valence du groupement CH_3 .

L'examen des molécules s'effectue à l'état gazeux, sous des pressions de quelques centimètres de mercure, avec des températures allant de 20 à 200°C .

Les spectres des molécules ne possédant pas la symétrie C_{3v} ont été enregistrés au spectrographe PERKIN ELMER. Ils se situent dans la même région aux environs de la vibration fondamentale et du premier harmonique. La résolution de cet appareil ne permet pas de mettre en évidence la structure fine, mais seulement l'existence ou l'absence des bandes.

A/ RESOLUTION OBTENUE.

Pour avoir une première idée du pouvoir de résolution, nous cherchons à observer les raies d'émission d'une lampe à mercure Philips haute pression. Ces raies très intenses sont facilement repérables dans le visible. Leur élargissement les rend inutilisables pour la mesure du pouvoir de résolution, à partir de la largeur des fentes du spectrographe. Cependant la raie d'émission enregistrée présente un minimum en son centre et semble dédoublée (effet de renversement des raies). Cet effet particulièrement intense, avec la raie 5461 Å du mercure met en évidence des pouvoirs de résolution de $10\ 000$ à $30\ 000$.

Des résolutions supérieures ressortent de la mise en évidence d'une structure plus fine dans la branche Q de la composante parallèle de ICH_3 , vers $6\ 000\text{ cm}^{-1}$. Le spectre, que nous avons enregistré (figure 33) permet de repérer des largeurs de raies de $0,1\text{ cm}^{-1}$, ce qui indique un pouvoir de résolution de $60\ 000$. Mais cette valeur constitue un minimum; car on peut observer, sur les spectres, des détails plus rapprochés sur les raies d'inégale intensité, Q_{Q3} et Q_{Q4} .

Ce résultat n'atteint pas la valeur de $145\ 000$ obtenue par RANK. Mais il constitue un excellent point de départ pour une étude de haute résolution. Lorsque le spectrographe est associé à un système de repérage continu, il permet la mesure des positions de raies à $0,03\text{ cm}^{-1}$ près.

B/ SPECTRES DES DERIVES DU TYPE XCH_3 , POSSEDANT LA SYMETRIE C_{3v} .

Pour toutes les molécules symétriques, c'est-à-dire, les dérivés halogénés du méthane, le méthylacétylène, l'acétonitrile, nous avons trouvé une bande d'absorption constituée de 2 composantes principales, que nous définirons dans le chapitre suivant, comme les composantes parallèle et perpendiculaire de la transition vibrationnelle du premier harmonique.

Nous avons réuni les positions des raies dans les tableaux IV et V page 55 et page 56. . Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} pour le vide. Les figures 37 à 40 mettent en évidence la composante perpendiculaire.

Du côté des grandes fréquences, on observe une succession de raies approximativement équidistantes entre elles de 15 à 20 maximums de transmission de l'étalon FABRY-PEROT.

Comme la symétrie le laisse prévoir, l'intensité des raies dans les bandes perpendiculaires suit la répartition fort - faible - faible - fort.

Le spectre du bromure de méthyle est le plus régulier. (figure 43). Celui de l'iodure de méthyle (figure 45) présente un doublet pour la raie RQ_5 . Celui du chlorure de méthyle (figure 44) est totalement perturbé du côté des basses fréquences, en position comme en intensité. Pour l'acétonitrile (figure 42a) et le méthylacétylène, (figure 42b) les raies des composantes perpendiculaires sont peu nombreuses, et l'intensité tombe à zéro après RQ_5 , il n'y a pas de décroissance progressive. Dans tous les spectres, on note la présence de raies adjacentes aux raies principales. Une étude à température supérieure à la température ambiante, montre que ce sont des raies de transition chaude. Le méthylacétylène fait exception, et son spectre n'est pas modifié par la température, comme nous le verrons plus loin.

Du côté des basses fréquences, on reconnaît la structure fine de la composante parallèle. En ce qui la concerne, le méthylacétylène et l'acétonitrile donnent des spectres moins nets que les dérivés halogénés. La branche Q ne semble pas refléter la répartition d'intensité caractéristique de la symétrie C_{3v} . Pour le méthylacétylène, on perçoit une composante parallèle, sous-jacente et de plus faible intensité, qui brouille la bande principale. Pour l'acétonitrile nous avons pu repérer les raies de structure fine de rotation. Tableau III page 54.

.

POSITION DES RAIES DE ROTATION DANS LA COMPOSANTE PARALLELE

(2#5) de CH_3CN . (en cm^{-1})

J	R _J	P _J	J	R _J	F _J
3	5969.27		21	5980.33	5953.98
4			22		5953.41
5			23		5952.75
6	5971.20	5960.72	24	5982.10	5952.17
7	5971.83	5961.25	25	5982.84	5951.32
8	5972.40	5961.86	26	5983.50	5950.93
9	5973.01		27	5983.94	5950.37
10	5973.58		28	5984.45	5949.75
11	5974.26		29	5985.26	5948.92
12	5974.86		30	5987.90	5948.43
13	5975.48		31	5986.36	5947.80
14	5976.11		32		5947.24
15	5976.75		33	5887.59	
16	5977.20		34	5988.26	
17	5977.89		35	5988.86	
18	5978.43	5955.83	36	5989.47	5944.73
19	5979.14	5955.21	37	5990.05	5944.10
20		5954.55	38	5990.84	5943.54
			39		5943.02

• • • •

TABEAU IV

Position des raies de la bande perpendiculaire 2 ν 4 de ICH_3 , d'après référence 430		Position des raies d'après nos mesures	Ecarts colonne 1 colonne 2
P_{Q_7}	6029.3	6029.38	-.08
P_{Q_6}	6041.2	6041.28	-.08
P_{Q_5}	6052.6	6052.76	-.16
P_{Q_4}	6064.0	6064.15	-.15
P_{Q_3}	6075.2	6075.19	-.00
P_{Q_2}	6086.4	6086.31	+.09
P_{Q_1}	6097.2	6097.22	-.02
P_{Q_0}	6108.1	6108.06	+.04
R_{Q_1}	6119.0	6118.78	+.22
R_{Q_2}	6129.4	6129.45	-.05
R_{Q_3}	6139.9	6139.93	-.03
R_{Q_4}	6151.0	6161.11	-.11
R_{Q_5}	6160.6	6160.07	+.60
R_{Q_6}	6170.8	6171.07	-.27
R_{Q_7}	6180.7	6180.80	-.10
R_{Q_8}	6189.5	6190.58	-.08
R_{Q_9}	6200.5	6200.28	+.22
$R_{Q_{10}}$	6209.0	6209.79	-.79
$R_{Q_{11}}$	6218.1	6219.27	-.17
$R_{Q_{12}}$	6227.3	6228.57	- 1.27

POSITION DES RAIES DANS LES COMPOSANTES PERPENDICULAIRES

(en cm^{-1})

TABEAU V

BROMURE DE METHYLE		CHLORURE DE METHYLE		METHYL-ACETYLENE	
P_{Q_4}	6059.78		6036.14	R_{Q_4}	6002.96
P_{Q_3}	6068.91		6047.59	R_{Q_3}	5991.86
P_{Q_2}	6079.94		6058.75	R_{Q_2}	5980.79
P_{Q_1}	6090.80		6069.88	R_{Q_1}	5969.87
P_{Q_0}	6101.56		6081.32	R_{Q_0}	5959.01
R_{Q_1}	6112.25	R_{Q_3}	6097.84	P_{Q_1}	5947.95
R_{Q_2}	6122.77	R_{Q_4}	6108.78	P_{Q_2}	5937.03
R_{Q_3}	6133.20	R_{Q_5}	6119.38	P_{Q_3}	5925.87
R_{Q_4}	6143.46	R_{Q_6}	6129.77	P_{Q_4}	5914.67
R_{Q_5}	6153.64	R_{Q_7}	6139.87	P_{Q_5}	5903.37
R_{Q_6}	6163.69	R_{Q_8}	6149.77	P_{Q_6}	5892.00
R_{Q_7}	6173.66	R_{Q_9}	6159.61		
R_{Q_8}	6183.37	$R_{Q_{10}}$	6169.25		
R_{Q_9}	6193.01	$R_{Q_{11}}$	6178.92		
$R_{Q_{10}}$	6202.56	$R_{Q_{12}}$	6188.73		
$R_{Q_{11}}$	6211.95				
$R_{Q_{12}}$	6221.20				
$R_{Q_{13}}$	6230.25	CH_3CN			
$R_{Q_{14}}$	6239.13	P_{Q_6}	5946.91	R_{Q_1}	6023.69
$R_{Q_{15}}$	6247.83	P_{Q_5}	5958.19	R_{Q_2}	6034.36
		P_{Q_4}	5969.40	R_{Q_3}	6044.73
		P_{Q_3}	5980.04	R_{Q_4}	6055.79
		P_{Q_2}	5991.73	R_{Q_5}	6064.30
		P_{Q_1}	6002.36	R_{Q_6}	6075.47
		P_{Q_0}	6013.18		

Notre montage ne nous permet pas de trouver les bandes de vibration-rotation dans la région du premier harmonique de la vibration de valence pour les molécules de type $X-CH_3$ ne possédant pas la symétrie C_{3v} alors que les mêmes conditions expérimentales conduisent, comme nous l'avons vu, à de bons résultats avec des molécules plus symétriques.

Pour décider de l'existence ou de l'absence d'absorption dans cette région nous avons cherché à l'aide d'un spectrographe PERKIN-ELMER à prisme de fluorure de lithium, qu'elle était la transmission dans cette région du premier harmonique.

Ce spectrographe possède une faible résolution, $R =$ environ 100, dans la région de $6\ 000\text{ cm}^{-1}$. On peut ainsi intégrer tous les signaux élémentaires d'absorption, qui seraient donnés en structure fine, et obtenir un signal plus important.

Nous opérons à l'état gazeux, à l'aide d'une cuve de 1 mètre de passage optique. (figure 54).

Nous comparons les absorptions obtenues dans diverses conditions de pression d'une part et pour les molécules CH_3Pr , CH_3CN -, qui possèdent la symétrie C_{3v} et pour CH_3OH , CH_3NH_2 et CH_3NO_2 qui ont perdu cette symétrie.

Dans le cas de CH_3OH il faut une pression minimum de 80 mm de mercure. Dans ces conditions, la surface de la bande est encore 3 fois plus faible que celle de CH_3CN , pris sous une pression de 30 mm de mercure. Les expériences effectuées avec notre montage à haute résolution, montrent qu'il faut environ 30 mm de mercure pour étudier la structure fine CH_3CN , et qu'au-dessous, les signaux ne sont pas assez importants. Finalement l'absorption de CH_3OH est environ 9 à 10 fois plus faible que celle de CH_3CN , on doit donc envisager un trajet optique de 10 mètres pour étudier CH_3OH .

Pour des raisons analogues il faudrait une cuve de 10 mètres de trajet optique pour CH_3NH_2 à la pression de 5 cm de mercure. Par contre, il semble que CH_3NO_2 soit plus proche des dérivés halogénés, si l'on considère l'enveloppe de la bande d'absorption, et une cuve de 2 à 3 mètres de trajet optique paraît être suffisante pour son étude. Une étude, à l'état liquide, confirme ce dernier résultat.

A l'aide du même spectrographe PERKIN ELMER, nous avons essayé de comparer les différents corps dans la région des vibrations fondamentales de valence CH vers $3\ 000\text{ cm}^{-1}$. (figure 55).

Dans le cas des dérivés CH_3CN et CH_3Cl , les bandes fondamentales, dues aux vibrations symétriques et anti-symétriques de valence sont nettement différenciées. Mais avec des dérivés CH_3NO_2 et CH_3OH , ces deux bandes fondamentales sont recouvertes par une bande harmonique de la vibration de déformation, ce qui rend impossible une comparaison quantitative. A défaut d'une comparaison bande par bande, l'examen de la région de $3\ 000\text{ cm}^{-1}$, indique que l'absorption reste très persistante même aux faibles pressions (4 mm de mercure), pour CH_3OH et CH_3NH_2 , alors que pour cette même pression la bande d'absorption dans la région harmonique est complètement disparue.

On peut donc, d'une part, affirmer l'existence de bandes dans la région du premier harmonique, quelle que soit la symétrie de la molécule, d'autre part, on constate une intensité plus grande, pour la région du premier harmonique, dans les cas de molécules de symétrie C_{3v} .

Pour obtenir des résultats quantitatifs dans la comparaison, entre la région du premier harmonique et la région des vibrations fondamentales, il conviendrait de modifier le récepteur dans notre montage, et d'introduire un détecteur au tellurure de Pb, afin d'atteindre la région $3\ 000\text{ cm}^{-1}$. On pourrait ainsi séparer les différentes bandes dans la région des vibrations fondamentales, et mesurer leurs intensités; puis, à l'aide d'une cuve à réflexions multiples, permettant des trajets de l'ordre de 10 m étudier la région du premier harmonique.

Il serait intéressant de porter ses efforts sur CH_3OH dont la structure se rapproche de la symétrie C_{3v} .

ACTION DE LA TEMPERATURE.

Afin d'apporter des précisions supplémentaires sur la nature des raies observées, et de distinguer les raies appartenant aux "bandes chaudes" de celles qui seraient dues à des dédoublements provenant de perturbations, nous avons soumis les gaz à l'action de la température.

Les gaz ont subi le cycle de chauffage suivant :

- 1°/ Prise du spectre à température ambiante.
- 2°/ Elèvement de la température jusqu'à 200 ou 300° suivant la stabilité, par paliers de 50° .
- 3°/ Prise du spectre après refroidissement, en fin d'expérience pour contrôler l'absence de décomposition du produit étudié. Les pressions sont de l'ordre de 20 cm de mercure.

RESULTATS OBTENUS.

On peut distinguer des phénomènes communs à tous les spectres, et des phénomènes particuliers.

Phénomènes communs à tous les spectres.

a/ Position : Toutes les raies ont été étudiées séparément, avec une rotation lente du réseau à la précision de 3 à 5/100 de frange, soit 0,02 à 0,03 cm^{-1} : nous n'avons jamais constaté de déplacement des raies. L'élévation de température se traduit par un élargissement des raies de l'ordre de 0,3 cm^{-1} .

b/ Intensité : D'une façon générale, l'intensité des bandes perpendiculaires et parallèles diminue, si la température augmente. Cette disparition se produit à des températures de l'ordre de 200°, sauf dans le cas du méthylacétylène, où, dès 80°, les raies perpendiculaires et parallèles disparaissent presque totalement, il convient d'abord de noter que cette variation d'intensité peut provenir d'une variation de répartition des densités des gaz dans le trajet optique.

Cependant on observe une absorption plus grande due au fond continu du côté des hautes fréquences de la bande parallèle. La diminution d'intensité peut s'expliquer par une nouvelle répartition des molécules dans les états de nombres quantiques plus élevés. On sait que l'élévation de température tend vers une répartition égale des molécules dans les divers états vibrationnels.

L'élargissement trouve une explication dans un effet de chocs, analogues à un effet d'augmentation de pression.

Mais l'examen de chaque spectre en particulier semble cependant mettre en évidence d'autres causes à ces élargissements.

Phénomènes particuliers aux spectres des dérivés monohalogénés.

1°) Si nous portons notre attention sur le "fond continu" auquel se superposent les raies R_{QK} et P_{QK} en comparant les spectres pris à température ordinaire (figures 43b et 44b) et ceux pris à 200° (figures 43a et 44a) on remarque l'apparition de 3 séries de raies représentées sur la figure (43a) par X, Y, Z.

2°) Une augmentation de l'intensité des raies d'absorption du côté des hautes fréquences et une diminution du côté des basses fréquences.

Les séries X et Y s'intercalent dans la série des "raies" R_{QK} et P_{QK} principales; la série Z, elle, au contraire semble juxtaposée aux raies principales. Cette série explique :

a/ l'accroissement dans le spectre à 200° de l'intensité des raies situées du côté des hautes fréquences.

b/ l'apparition de raies supplémentaires au delà de R_{Q13} pour le spectre du bromure de méthyle, (figure 43a) et au delà de R_{Q10} pour I CH_3 (figure 45a).

c/ l'asymétrie très renforcée par élévation de la température pour les raies situées au-delà de R_{Q8} pour les grandes fréquences. Cette asymétrie se traduit même par un dédoublement de la raie R_{Q9} pour tous les dérivés halogénés étudiés. Nous sommes partis de cette constatation pour affecter un nombre

quantique de rotation à chacune des "raies" R_{QK} de la bande perpendiculaire 2/4 du chlorure de méthyle.

d/ le déplacement du point d'abscisse $K = 8$ en dehors de la droite $\Delta R_{QK} f(K)$ construite à partir du spectre de bromure de méthyle (figure 49).

Il semble cependant que la présence de cette bande chaude n'explique pas totalement l'asymétrie des raies R_{QK} et P_{QK} puisque du côté des hautes fréquences il y a diminution de l'intensité des raies par élévation de température et maintien de l'asymétrie.

Pour le chlorure de méthyle on ne retrouve pas de séries X et Y favorisées par la température (figure 44a). Nos expériences à température plus élevée que la température ordinaire montre que les irrégularités du spectre du côté des basses fréquences ne sont en rien dues à la superposition des bandes de transitions chaudes.

On constate pour la région perturbée une diminution de l'intensité analogue à celles que l'on trouve dans le cas général.

Méthylacétylène et Acétonitrile.

Pour ces deux composés, on constate une diminution d'intensité des raies principales; il n'y a pas de raies présentant l'accroissement d'intensité avec la température. Pour le méthylacétylène en particulier, les raies associées aux raies principales diminuent aussi en intensité lorsque la température croît.

P A R T I E I I I - I N T E R P R E T A T I O N

DANS CETTE PARTIE, NOUS RAPPELLERONS LES RESULTATS MAINTENANT CLASSIQUES, QUI PERMETTENT DE JUSTIFIER LA STRUCTURE FINE DES RAIES D'ABSORPTION OBSERVEES. MAIS NOUS CONSTATERONS QUE GRACE A LA PRECISION DE NOS MESURES, NOUS METTONS EN EVIDENCE DES PHENOMENES, DONT L'INTERPRETATION COMPLETE S'EST AVEREE, IMPOSSIBLE A L'AIDE DES FORMULES ADMISES EN PREMIERE APPROXIMATION.

On sait que la spectroscopie met en évidence les transitions entre deux états énergétiques différents. Dans notre cas, les molécules passent d'un état à un autre avec accroissement d'énergie, absorbée au détriment d'un faisceau incident, suivant la formule bien connue :

$$E_c = h\nu$$

Les fréquences des raies d'absorption sont proportionnelles à l'énergie acquise. Nos spectres correspondent à des passages entre deux niveaux d'énergie de vibration de la molécule. Chaque transition donnerait naissance à une raie sans structure, si les niveaux d'énergie étaient simples. Mais il existe des états de rotation, d'énergie beaucoup plus faible qui, d'une part, donnent lieu à des transitions dans l'infra-rouge lointain (bandes de rotation pure) et, d'autre part, en s'additionnant aux états de vibration, sont susceptibles de décomposer le niveau de vibration en un ensemble de sous-niveaux dûs à différents états de rotation.

Dans ces conditions, une raie de vibration possède une structure fine de rotation d'où le nom de spectre de vibration-rotation, pour les bandes dont nous avons étudié la structure fine.

La connaissance de cette structure fine permet réciproquement de déterminer les états d'énergie et de calculer les constantes rotationnelles correspondantes. Elle conduit également à prévoir le spectre de rotation pure, comme certains auteurs l'ont montré.

Par ailleurs, les niveaux d'énergie voisins peuvent réagir entre eux, d'où l'existence de perturbations vibrationnelles et rotationnelles dans ces spectres.

De plus, les niveaux d'énergie dépendent de la température, ce qui justifie notre étude complémentaire des modifications de structure fine par chauffage des gaz.

A/ SYMETRIE DES MOLECULES, DES VIBRATIONS, DES NIVEAUX D'ENERGIE VIBRATIONNELLE.

a : Nombre de vibrations fondamentales, pour la molécule X - CH₃.

En adoptant, pour les dérivés monohalogénés du méthane, le modèle à symétrie axiale ternaire C_{3v}, on détermine six vibrations fondamentales. Elles se répartissent en trois vibrations totalement symétriques et trois doublement dégénérées. On retrouve donc bien le total de $3N-6 = 9$ vibrations prévues pour une molécule à N = 5 masses vibrantes.

b : Suite des fréquences constantes pour les dérivés monohalogénés du méthane.

L'idée de la symétrie C_{3v} provient du fait que CH₄ possède la symétrie tétraédrale. La connaissance de la structure fine et l'application de la méthode des suites permettent de faire correspondre, à partir du spectre du méthane, les mouvements vibrationnels simples avec les fréquences observées.

Parmi les suites, on remarque certaines d'entre elles pour la constance de leur position en dépit de la variation de l'halogène. Telles sont les fréquences ν_1 et ν_4 . Elles correspondent aux vibrations de valence du groupement CH₃, comme l'a confirmé théoriquement WAGNER (52), en supposant un système de force de valence pure, ou un système de force plus général, comme l'ont choisi SLAWSKY et DENNISON (53) et LINETT (54).

c : Suite constante dans d'autres molécules symétriques ou non symétriques.

Les vibrations de valence correspondent essentiellement à une variation de la distance C-H durant le mouvement des atomes. On retrouve ces vibrations pour toutes les molécules, qui possèdent un groupement CH₃, et dans lesquelles il existe un autre motif X à la place de l'halogène.

Nous envisageons de retrouver ces vibrations dans des molécules de deux espèces différentes : la première espèce comporte les molécules dont le motif X conserve la symétrie C_{3v} du groupement CH₃ : méthylacétylène ; acétonitrile. Les molécules de la deuxième espèce perdent la symétrie C_{3v} en raison de l'absence de cette symétrie dans le motif : alcool méthylique, méthylamine, nitronéthane.

d : Introduction de l'harmonique 2 ν_4 des dérivés monohalogénés du méthane.

En réalité, nous considérons, dans nos spectres, non pas la fréquence fondamentale de la vibration de valence, mais son premier harmonique situé dans la région 6 000 cm⁻¹. Plus particulièrement on étudiera l'harmonique 2 ν_4 de la vibration asymétrique de valence.

.

Le niveau fondamental de la vibration doublement dégénérée possède le caractère de symétrie E. En appliquant le principe du produit de symétrie le premier harmonique correspond au caractère $e_2 = A + E$.

Dans le cas de la molécule de symétrie C_{3v} , l'harmonique 2^e d'une vibration dont le niveau fondamental a le caractère de symétrie A' ou A'' , possède le caractère a'^2 ou a''^2 . Comme le nombre quantique de vibration 2 est pair, tous les niveaux possèdent la symétrie A' .

IL EXISTE DONC DEUX NIVEAUX D'ENERGIE VIBRATIONNELLE POUR LE PREMIER HARMONIQUE DE LA VIBRATION ASYMETRIQUE DE VALENCE, DANS LE CAS, DES MOLECULES, DE SYMETRIE C_{3v} , ET UN SEUL NIVEAU DANS LE CAS DES MOLECULES DE SYMETRIE C_s .

B/ TRANSITIONS PERMISES ENTRE LES NIVEAUX VIBRATIONNELS.

a : Règle de transitions :

En absorption infra-rouge, les transitions sont liées à la variation du moment dipolaire M que l'on peut écrire :

$$[M]_{v'v''} = \int \psi_{v'} M \psi_{v''} d\tau$$

$d\tau$ = élément de l'espace de configuration dans lequel sont décrites les fonctions

$[M]_{v'v''}$ = moment dipolaire de transition de vibration entre l'état vibrationnel caractérisé par la fonction d'onde $\psi(v')$ et l'état vibrationnel caractérisé par la fonction d'onde $\psi(v'')$

v' et v'' = nombre quantique de vibration relatif à l'état de base et au niveau supérieur.

à condition qu'il n'y ait aucune interaction avec les autres énergies, par exemple rotationnelle ou électronique.

La règle de transition peut s'énoncer :

1) Pour qu'une transition vibrationnelle existe, il faut que l'une des composantes du moment dipolaire au moins, ait la symétrie du produit $\psi(v')\psi(v'')$.

b : Molécules de symétrie C_{3v} :

En prenant l'axe Z comme axe ternaire, lorsque une molécule correspond à la symétrie C_{3v} , les composantes du moment dipolaire de transition ont les caractères de symétrie suivants : (figure 25b)

$$\begin{array}{cc} M_x & E \\ M_y & E \\ M_z & A_1 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} M_x \\ M_y \\ M_z \end{array}} \right\} 1$$

D'après la règle de transition, le produit $\psi' v' \times \psi v''$ doit avoir l'une des symétries A_1 ou E . Dans notre cas v'' caractérise l'état non excité, totalement symétrique A_1 , v' l'état excité $2/4$ de symétrie A ou E , comme nous l'avons vu à la fin du paragraphe précédent.

Le produit $\psi' v' \psi v''$ peut donc avoir les caractères :

$$\left. \begin{array}{l} a \times a = A \\ a \times E = E \end{array} \right\} \quad 2$$

En comparant (1) et (2) et en appliquant le principe de transition on voit deux types de transitions possibles.

1/ celle où il existe des composantes M_x et $M_y \neq 0$ et $M_z = 0$ qui peuvent s'associer au niveau de symétrie E .

2/ celle où M_x et $M_y = 0$ et $M_z \neq 0$ qui peuvent s'associer au niveau de symétrie A .

Dans le premier cas le moment dipolaire varie dans un plan perpendiculaire à l'axe de la molécule, d'où le nom de "bandes perpendiculaires", donné au spectre provoqué par cette transition.

Dans le deuxième cas le moment dipolaire varie parallèlement à l'axe; on obtient des "bandes parallèles".

c : Molécules de symétrie C_s :

Pour ce type de molécules, il existe seulement deux caractères de symétrie A' et A'' , c'est-à-dire que les vibrations ne peuvent être que symétriques ou antisymétriques par rapport au plan. Les composantes du moment dipolaire de transition ont les caractères suivants :

$$\left. \begin{array}{l} M_x \\ M_y \\ M_z \end{array} \right\} \begin{array}{l} A'' \\ A'' \\ A' \end{array}$$

Comme le produit des caractères de symétrie des niveaux vibrationnels est A' ; dans la région de l'harmonique étudié, les transitions possibles correspondent à des variations du moment dipolaire parallèles à l'axe O_z .

DANS LE CAS D'UNE MOLECULE DE SYMETRIE C_s , DANS LA REGION DU PREMIER HARMONIQUE DE LA VIBRATION CH UN SEUL TYPE DE BANDE (PARALLELE) ALORS QUE DANS LE CAS D'UNE MOLECULE DE SYMETRIE C_{3v} , ON OBSERVERA DES TYPES DE BANDES PARALLELE ET PERPENDICULAIRE.

C/ TRANSITIONS PERMISES ENTRE LES NIVEAUX DE ROTATION.

Dans l'analyse spectrale, la distinction entre bandes perpendiculaires et bandes parallèles se fait par l'observation de la structure fine de rotation, que nous allons étudier dans ce paragraphe.

a : Expression de l'énergie de rotation :

Pour une molécule symétrique, dans laquelle une seule vibration doublement dégénérée est excitée, les niveaux d'énergie de rotation suivent l'équation : (47) page 403-405 .

$$F(v)(J, K) = B(v) J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 \pm 2 A_v^{1/2} B_v^{1/2} K$$

$$\text{ou } B(v) = h/8\pi^2 c I_{B_v}$$

$$A(v) = h/8\pi^2 c I_{A_v}$$

$I(B_v)$ et $I(A_v)$ = valeur moyenne du moment d'inertie durant la vibration par rapport à l'axe de symétrie $I(A_v)$ ou par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie $I(B_v)$.

J et K = nombres quantiques de rotation avec $J \geq K$

l = moment angulaire vibrationnel exprimé en unité $h/2\pi$
pour le niveau supérieur de symétrie A : $l = 0$
pour le niveau supérieur de symétrie E : $l = \pm 2$

S_4 est la constante de couplage de Coriolis pour la vibration doublement dégénère $S_4 = S_4$ [(47) page 438] .

b : Conditions de transition pour J et K, et transitions vibrationnelles :

Les transitions entre les niveaux d'énergie de rotation définis sont limitées par les variations ΔJ et ΔK des nombres quantiques suivent des conditions liées au type de transition vibrationnelle, qui se superpose à la transition rotationnelle.

BANDE DE TRANSITION VIBRATIONNELLE PERPENDICULAIRE	BANDE DE TRANSITION VIBRATIONNELLE PARALLELE
$\Delta K = \pm 1$	$\Delta K = 0$
$\Delta J = 0 \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ si } K \neq 0$
	$\Delta J = \pm 1 \text{ si } K = 0$

c : Nomenclature :

Chaque transition donne naissance à une raie d'absorption, que l'on repère par une lettre principale relative à la bande dans laquelle elle s'incorpore : P, Q, ou R. Ces lettres identifient la variation ΔJ dans les transitions observées. Elles s'accompagnent d'une seconde lettre P, Q ou R placée en haut et à gauche qui indique la variation ΔK .

Le chiffre en indice de la lettre principale donne la valeur du nombre quantique K pour l'état d'énergie vibrationnelle la plus faible de la transition.

Par exemple pour les raies de la branche centrale d'une bande parallèle :

Q. signifie $\Delta K = 0$

Q " $\Delta J = 0$

3 " K = 3 pour le niveau vibrationnel le plus bas.

ou encore pour les raies centrales des sous-bandes constituantes de la bande perpendiculaire :

P $\Delta K = -1$

R $\Delta K = +1$

Q $\Delta J = 0$

Q $\Delta J = 0$

3 K = 3

5 K = 5

D/ STRUCTURE DES BANDES PARALLELES.

a : Aspect des bandes parallèles :

Dans la structure des bandes parallèles on distingue une branche centrale Q, correspondant à $\Delta J = 0$, encore appelée "branche Q, et, de part et d'autre, deux branches étendues P et R, constituées de raies sensiblement espacées. La branche P est associée à la transition $\Delta J = -1$, d'où son nom de branche négative, alors que la branche R correspond à $\Delta J = +1$, et prend parfois le nom de branche positive.

A l'approximation de nos mesures, on peut utiliser la formule :

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'') m + (B' - B'') m^2 + (A' - B'') - (A'' - B'') K^2$$

(D a 1)

où $m = -J$ pour la branche P

$m = J + 1$ pour la branche R (47) page 381

. . . .

Pour la branche Q les raies sont réparties suivant l'équation :

$$\nu = \nu_0 + (A' - B') - (A'' - B'') K^2 \quad (D a 2)$$

(47) page 419

L'exposant ' ou '' appliqué à A et B, rappelle que ces grandeurs sont affectées, au niveau de vibration d'énergie la plus grande ('), ou la plus faible (''). Dans notre cas, A' se rapporte au niveau du premier harmonique, tandis que A'' caractérise le niveau fondamental.

b : Détermination graphique des constantes rotationnelles :

Le centre de la bande parallèle est défini par ν_0 . Habituellement la valeur du centre se détermine pratiquement en portant les fréquences des raies de la branche Q centrale, supposée résolue en fonction de K^2 , carré du nombre quantique K relatif à cette raie. On obtient une ordonnée à l'origine égale à ν_0 , et une pente $(A' - B') - (A'' - B'')$. Réciproquement, si l'on arrive à connaître cette quantité nous pensons pouvoir attribuer les valeurs de K aux raies observées dans les branches Q des bandes parallèles, lorsque celles-ci se trouvent mal définies par la présence d'autres raies, et par suite connaître le centre ν_0 de la bande parallèle.

L'équation (D a 1) permet de déterminer la quantité $B' + B''$ à partir des branches P et R. Si l'on néglige le coefficient $B' - B''$, et si l'on suppose qu'une sous-bande, affectée du nombre quantique K, contribue le plus à l'intensité des raies de rotation, on peut appliquer l'équation sous la forme :

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'') m \quad (D b 1)$$

La courbe représentative des positions des raies dans les branches P et R, exprimée en fonction des nombres entiers successifs, est une droite de pente $B' + B''$, l'abscisse à l'origine ν_0 représente le centre de la sous-bande, relative au nombre quantique K.

c : Intensité des raies :

L'intensité d'une raie, dans une sous-bande relative au nombre quantique K, est donnée par la relation :

$$I_{(K,J)} = C \cdot A_{(K,J)} \times g_{(K,J)} \times \exp. - \left[F_{(K,J)} \frac{hc}{kT} \right]$$

...

Pour une transition de vibration donnée, $C = \text{constante}$.

$g(KJ)$ = poids statistique des niveaux de rotation dans l'état de vibration de plus basse énergie.

Dans une molécule à trois noyaux identiques, de spin $1/2$, les états tels que $K = 3Q$, ont un poids statistique double de celui des états $K = 3Q+1$.

A_{KJ} = quantité proportionnelle au moment dipolaire de transition.

Dans le cas d'une transition où $K = 0$ on a :

$$\text{pour la branche R : } A_{KJ} = \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} \quad (D \text{ c } 1)$$

$$\text{pour la branche P : } \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} \quad (D \text{ c } 2)$$

$$F_{KJ} = B'' J(J+1) + (A'' - B'') K^2$$

Une raie apparente dans une branche P ou R possède une intensité égale à la somme des intensités de chacune des raies des sous-bandes K.

E/ APPLICATIONS AUX BANDES PARALLELES ENREGISTREES.

1/ Acétonitrile :

a : Branche Q :

Les perturbations présentées dans la branche Q de la bande $2 \frac{1}{5}$ parallèle (figure 42a) ne permettent pas d'exprimer les fréquences des raies Q_{QK} en fonction de K^2 .

Nous utiliserons la formule (D a 2) page 67 en admettant comme coefficient de K^2 une valeur obtenue à partir des bandes perpendiculaires. Nous pensons pouvoir ainsi attribuer les valeurs de K aux raies observées dans la branche Q de la bande parallèle et obtenir une valeur ν_0 du centre de cette bande :

Position des Q_{QK} pour $\text{CH}_3\text{-CN}$ bande $2 \frac{1}{5}$ parallèle (cm ⁻¹ vide)		
K = 6	5864,6	
5	5965,3	Centre de la bande parallèle $2 \frac{1}{5}$ 5966,9 cm ⁻¹
4	5965,75	
3	5966,41	

Nous avons essayé de déterminer la quantité $B' + B''$, par la méthode indiquée précédemment, bien que les deux branches P et R présentent des irrégularités.

Pour attribuer les différentes valeurs de m défini précédemment nous portons, toujours en abscisses, les nombres entiers successifs et, en ordonnées, les fréquences mesurées sur nos spectres. On obtient des éléments de droite séparées par de brusques déplacements suivant les ordonnées, déplacements qui proviennent de raies indéterminées, et que nous avons négligées systématiquement.

Les éléments ont tous la même valeur de pente. On leur fait subir une translation, de façon à former une seule droite. On choisit l'ordonnée à l'origine, d'une part pour qu'elle soit située aux environs de 5966 cm^{-1} , et, d'autre part, de façon que les abscisses des fréquences soient les nombres entiers successifs. Dans ces conditions nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} B' + B'' &= 0,61 \text{ cm}^{-1} \\ \text{CH}_3\text{-CN } 2 // 5 // &= 5966,7 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Nous pouvons justifier la correspondance, que nous avons admise, entre une raie observée et un seul nombre quantique K par la considération de l'intensité totale d'une "raie" R_J . Les formules (D c 1 et D c 2) donnent les intensités partielles constitutives d'une "raie" correspondant à divers nombres K . En faisant la somme relative aux différentes valeurs de K , qui tombent aux environs de R_J on peut prévoir graphiquement la structure d'une "raie" d'absorption observée. La figure (35) montre que le maximum d'énergie se trouve finalement concentré aux environs de la raie $K = 0$, ce qui justifie l'attribution de la valeur de J à une seule sous-bande $K = 0$.

c : Utilisation de la valeur $B' + B''$ dans le calcul de la distance C-C dans l'acétonitrile :

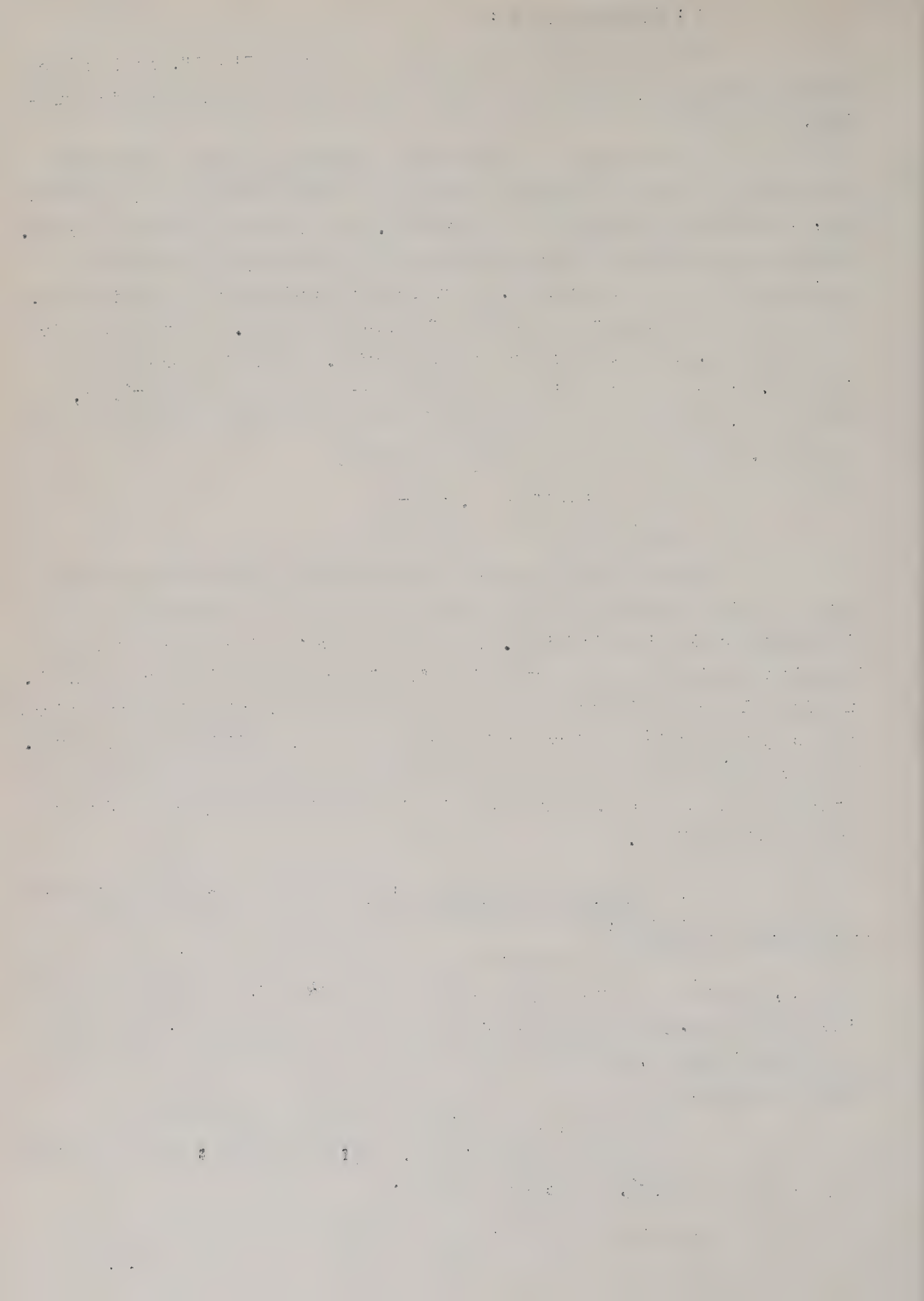
On cherche à évaluer les différents moments d'inertie, par rapport à un axe, passant par le centre de gravité de la molécule G, et perpendiculaire à l'axe de symétrie. On écrira que leur somme vaut I_B défini page 65, on obtient un système d'équations, dont on peut tirer la distance des deux atomes de carbone dans la molécule.

Pour ce calcul, on doit faire différentes hypothèses :

1/ On peut considérer $B' = B''$, car B' diffère de B'' d'une quantité de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1} . Dans ces conditions :

$$B' + B'' = 2B = \frac{h}{4\pi^2 C} \times \frac{1}{I_B} \quad (\text{E c 1})$$

.....



Cette valeur ($B' + B''$) a été déterminée précédemment Page 69.

2/ On suppose que la distance C-N est celle que l'on retrouve dans l'acide cyanhydrique, soit $1,157 \times 10^{-8}$ cm.

3/ On admet que le groupement CH_3 possède la même configuration que dans la molécule CH_4 . Dans ces conditions, l'angle $\text{HCH} = 109^\circ 28'$ et la distance $\text{C-H} = 1,09361 \times 10^{-8}$ cm.

La figure (36a) donne la position des atomes dans la molécule CH_3CN ; elle précise les différents moments d'inertie envisagés, en indiquant la répartition, sur l'axe de symétrie, des centres de gravité et des masses qui leur sont affectées : ainsi

G_1 = centre de gravité des trois atomes d'hydrogène du groupe CH_3 , situé dans le plan de base de la pyramide et sur l'axe de symétrie de la molécule;

G_2 = centre de gravité de l'atome de carbone et du point G_1 ;

G_3 = centre de gravité du groupe CN.

La hauteur de la pyramide est $C_1 G_1$ telle que :

$$C_1 G_1 = 1/2 C_1 H \quad (\text{E c } 2)$$

G_2 centre de gravité des points G_1 et C_1 affecté des masses 3 et 12 se définit par les équations E_{c3} et E_{c4} .

$$\frac{C_1}{G_1} \frac{G_2}{G_2} = \frac{3}{12} \quad (\text{E c } 3)$$

$$C_1 G_1 = C_1 G_2 + G_1 G_2 \quad (\text{E c } 4)$$

Le système des équations E_{c3} et E_{c4} donne :

$$G_1 G_2 = 0,4374 \times 10^{-8}$$

$$C_1 G_2 = 0,1093 \times 10^{-8}$$

D'une façon analogue, connaissant la distance CN et les masses des noyaux C et N, on détermine la distance $C_2 G_3 = 0,623 \times 10^{-8}$ cm. La position de G_3 , par rapport au centre de gravité G de la molécule, est déterminée par le

...

centre de gravité de la molécule, c'est-à-dire finalement des points G_2 et G_3 , affectés des masses 26 et 15 et de l'équation E_6 qui exprime le moment d'inertie par rapport à un axe passant par G et perpendiculaire à l'axe de la molécule.

$$\frac{GG_2}{GG_3} = \frac{26}{15} \quad (E c 5)$$

$$26 (GG_3)^2 + 15 (GG_2)^2 + 3 (G_1G_2)^2 + 12 (G_2C_1)^2 + 12 (G_3C_2)^2 + 14 (G_3N)^2 + 2 (C_1H)^2 \sin^2 \beta / 2 = IBN \quad (E c 6)$$

Nous avons obtenu expérimentalement pour l'état excité $B = 0,305 \text{ cm}^{-1}$ ce qui donne $IB = 98,34 \text{ g.cm}^2 \times 10^{-40}$. Pour N atomes $IBN = NIB$.

Si $N = 6,0224 \times 10^{-22}$, $IBN = 55,2793 \times 10^{-16} \text{ g.cm}^2$.

Du système précédent on tire :

$$GG_2 = 1,357 \text{ Å}$$

$$GG_3 = 0,787 \text{ Å}$$

La distance de deux atomes C_1C_2 sera :

$$C_1G + C_2G = (GG_2 - C_1G_2) + (GG_3 - C_2G_3) = 1,411 \text{ Å}$$

$$C_1C_2 = 1,411 \text{ Å}$$

Cette valeur est légèrement inférieure à celle calculée à partir de l'état non excité, par micro-ondes (TOWNES).

En comparant cette valeur de C_1C_2 à la distance entre les atomes de carbone dans différentes structures :



On voit que la valeur trouvée pour l'acétonitrile se rapproche plus de la distance C-C du méthylacétylène que de la distance C—X dans les dérivés halogénés XCH_3 (fig. 39).

...

2/ Méthylacétylène :

a : Branche P et R :

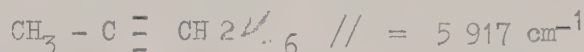
La mesure graphique de la quantité $R' + B''$ donne la valeur $0,565 \pm 0,0005$. En adoptant la valeur $B'' = 2,848$ pour l'état fondamental on obtient $B' = 0,2829 \pm 0,0004$.

La valeur de B , pour l'état excité, est inférieure à celle qui correspond à l'état fondamental. Elle indique un accroissement du moment d'inertie I_B . Ce résultat est analogue à celui qui se rapporte aux dérivés monohalogénés du méthane.

b : Branche Q :

Nous n'avons pu déterminer le centre de la bande parallèle par la méthode graphique, faute de pouvoir discerner les différentes raies de la branche centrale Q.

En définissant le centre de la bande parallèle, comme la base du pic central, situé du côté des hautes fréquences, nous trouvons $\nu_{0,1} = 5\,917 \text{ cm}^{-1}$.



F/ STRUCTURE DES BANDES PERPENDICULAIRES.

a : Aspect des bandes :

L'aspect des bandes, pour lesquelles le moment électrique vibre perpendiculairement à l'axe de la molécule, se présente d'une façon beaucoup plus compliquée que pour une bande parallèle. En première analyse, ce système de raies très enchevêtrées, se compose d'une série de bandes de type parallèle élémentaire, disposées symétriquement de part et d'autre d'un centre [47] page. 418. On doit remarquer pour la K ème bande partielle parallèle, située du côté positif, que les raies de rotation ne commencent qu'à l'ordre K dans les branches P et $K+1$ dans les branches R.

Pour la K ème bande partielle, située du côté négatif, les raies manquent jusqu'à l'ordre $K-1$ dans les branches R, et jusqu'à l'ordre K dans les branches P.

b : Position des "raies" Q observées dans les bandes perpendiculaires :

Dans le cas des molécules étudiées, une branche perpendiculaire se présente comme une suite de raies d'absorption intenses, régulièrement espacées d'une dizaine de cm^{-1} environ . . .

.

Cet aspect s'explique par la grande différence des deux moments d'inertie de la molécule; ainsi pour l'iodure de méthyle la distance entre les deux raies centrales est de l'ordre de $2A = 2 \times 5,07 \text{ cm}^{-1} = 10 \text{ cm}^{-1}$ alors que deux raies des sous-bandes de type parallèle, constituant la bande perpendiculaire, apparaissent séparées de $2B = 2 \times 0,28 = 0,6 \text{ cm}^{-1}$.

Ainsi, les raies intenses, qui se détachent sur les spectres, sont formées par les parties centrales Q des bandes parallèles élémentaires. A l'approximation de nos mesures, la répartition de ces raies, reprées par R_{Q_K} et P_{Q_K} , est donnée par :

$$\nu = \nu_0 + A' (1-2\delta) - B' \pm 2 [A' (1-\delta) - B'] K + [(A' - B') - (A'' - B'')] K^2 \quad (\text{F b 1})$$

ν_0 = centre de la bande perpendiculaire ; les autres lettres ont la signification donnée dans le paragraphe (C) page .

$$\delta = -2 \text{ à } 4 \text{ pour } X \text{ CH}_3 \text{ et } \delta = -2 \text{ à } 5 \text{ pour } \text{CH}_3 \text{ CN } \delta = -2 \text{ à } 6 \text{ pour } \text{CH}_3\text{-C} \equiv \text{H}$$

Pour une valeur de K donnée, la raie Q est constituée par un ensemble de raies très rapprochées mais non superposées, si l'on considère les valeurs différentes de B dans le niveau fondamental et dans le niveau excité. La répartition de ces raies suit l'équation :

$$\nu_J = (B' - B'') J (J + 1) \quad (\text{F b 2})$$

comme $B' - B''$ vaut 10^{-4} cm^{-1} , on ne peut déceler cette structure fine à l'aide de notre spectrographe.

c : Distance spectrale de deux "raies" Q successives :

Soit $\Delta R_{Q_K} = R_{Q_{K+1}} - R_{Q_K}$ et $\Delta P_{Q_K} = P_{Q_{K-1}} - P_{Q_K}$ - la distance entre deux raies

R_{Q_K} et P_{Q_K} vaut :

$$2 [A' (1-2\delta) - B'] + [(A' - B') - (A'' - B'')] \pm 2 [(A' - B') - (A'' - B'')] K \quad (\text{F c 1})$$

Pour ΔP_{Q_K} on prendra le signe -

Pour ΔR_{Q_K} on prendra le signe +

Les quantités ΔP_{Q_K} et ΔR_{Q_K} se mesurent expérimentalement. La représentation graphique, en fonction de K, conduit à deux droites l'une pour ΔP_{Q_K} l'autre pour ΔR_{Q_K} , de pente identique en valeur absolue, mais opposée en signe. Les deux droites se coupent au point d'abscisse $K = 0$. Pour avoir une seule droite, on prendra, pour les points correspondant à l'une des droites, leur symétrique par rapport à l'axe des ordonnées.

.....

Les deux droites ainsi obtenues se placent dans le prolongement l'une de l'autre. Cette façon d'opérer permet une meilleure détermination graphique de la quantité $(A'-B')-(A''-B'')$.

NOUS AVONS PENSE REPRESENTER LE SPECTRE SOUS FORME DE LA DISTANCE DE DEUX "RAIES Q" SUCCESSIVES EXPRIMEE EN FONCTION DE K, AFIN DE VERIFIER, D'UNE FAÇON PLUS COMMUNE LA PRESENCE OU L'ABSENCE D'ANOMALIES, PAR RAPPORT A LA FORMULE DE PREMIERE APPROXIMATION, QUI SE TRADUIT PAR UNE DROITE SUR LE GRAPHIQUE.

G/ APPLICATIONS AUX BANDES PERPENDICULAIRES PARALLÈLES.

a : Choix du centre des bandes perpendiculaires.

1/ Acétonitrile :

Parmi la série de raies Q, dans la branche perpendiculaire, R_{Q_0} doit être la plus intense. On peut, a priori, hésiter entre les raies 6 013,18 et 6 044,73. Mais en adoptant cette dernière le centre de bande se trouverait rejeté trop loin vers les grandes fréquences.

Avec les composés du même type, pour les dérivés monohalogénés du méthane, on a les séparations suivantes entre composants parallèles et perpendiculaires.

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{I} \quad \nu_0^{\perp} - \nu_0^{\parallel} &= 6\,102,4 - 6\,051,94 = 50,46 \text{ cm}^{-1}. \\ \text{CH}_3\text{Br} \quad \nu_0^{\perp} - \nu_0^{\parallel} &= 6\,095,61 - 6\,046,42 = 49,19 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Comme le centre de la bande parallèle, pour l'acétonitrile, se place au voisinage de $5\,966 \text{ cm}^{-1}$, en supposant un écart analogue, le centre de la bande doit se situer vers $5\,966 + 50 = 6\,016 \text{ cm}^{-1}$.

En supposant la raie R_{Q_0} non déplacée, sa position correspond à : [(47) page 432.]

$$\nu_{K=0} = \nu_0 + [A' (1-2\delta) - B'] \quad (G \text{ a } 1)$$

On connaît les différents termes de cette relation :

$$\begin{aligned} \nu_{K=0} &= 6\,013,18 \text{ cm}^{-1} \\ \delta &= -2,55 = -2 \times 0,068 = -0,136 \end{aligned}$$

$2B' = 0,61 \text{ cm}^{-1}$ déterminé, à partir de la branche parallèle, avec l'approximation $B' + B'' = 2B'$, vraie à 10^{-4} cm^{-1} près.

A' : On pourrait le remplacer par $A'' = 5,00 \text{ cm}^{-1}$. Mais aussi on peut obtenir une valeur plus précise de A' , en utilisant la valeur $(A'-B') - (A''-B'')$, que nous déterminerons ultérieurement à partir de la pente de la courbe : 3,34

En prenant $B' - B'' = 0$, $(A' - B') - (A'' - B'')$ se réduit à $A' - A'' = 0,062 \text{ cm}^{-1}$, d'où $A' = 5,00 + 0,06 = 5,06 \text{ cm}^{-1}$.

Avec ces valeurs, on trouve pour le centre ν_0 de la bande perpendiculaire :

$$\text{CH}_3\text{CN} = 2 \nu_{51} = 6007,14 \text{ cm}^{-1}$$

2/ Méthylacétylène :

La raie R_{Q_0} a été choisie de façon qu'une distance de 50 cm^{-1} sépare le centre des bandes parallèle et perpendiculaire.

Comme nous trouvons un centre de bandes parallèles à 5917 cm^{-1} , on doit rechercher une raie intense R_{Q_0} aux environs de $5917 + 50 = 5967 \text{ cm}^{-1}$. La raie intense la plus proche de cette valeur se situe à $5959,01 \text{ cm}^{-1}$. Page 72.

La formule G a 1 (page 74) s'applique encore ici pour déterminer la fréquence du centre de la bande perpendiculaire.

On prend : $\nu_K = \frac{\nu}{0} = 5959,01 \text{ cm}^{-1}$

$$C = -2 \nu_{26} = -2 \times 0,07$$

$$B' = 0,285 \text{ [(47) page 437]}$$

$A' =$ dans le cas des dérivés monohalogénés la valeur de A pour l'état non excité varie de 5,1 à 5,07, en passant du chlore à l'iode. La masse du motif $C \equiv CH$ se rapproche plus de celle de l'iode. Nous choisirons en conséquence $A' = 5 \text{ cm}^{-1}$.

Dans ces conditions on trouve :

$$2 \nu_{61} \text{CH}_3 - C \equiv CH = 5952,7 \text{ cm}^{-1}$$

3/ Chlorure de méthyle :

Nous admettons, en le justifiant par ses conséquences dans les perturbations rotationnelles, que $R_{Q_0} = 6063,4 \text{ cm}^{-1}$.

En choisissant :

$$C = -2 \nu_{41} = -2 \times 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ [(47) page 438]}$$

$$B' = 0,49 \text{ cm}^{-1}$$

$$A' = 5,1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{[(47) page 437]}$$

On trouve :

$$2 \nu_{41} \text{CH}_2\text{Cl} = 6057 \text{ cm}^{-1}.$$

...

TABEAU VI

DIFFERENCES ΔR_{Q_K} et ΔP_{Q_K} POUR I CH₃

K		R_{Q_K} en cm ⁻¹ par les franges		P_{Q_K} en cm ⁻¹ Calculées à partir de la référence (30)	
$P_{Q_6} - P_{Q_7}$	7	II.30		II.30	
$P_{Q_5} - P_{Q_6}$	6	II.48		II.40	
$P_{Q_4} - P_{Q_5}$	5	II.39		II.40	
$P_{Q_3} - P_{Q_4}$	4	II.05		II.20	
$P_{Q_2} - P_{Q_3}$	3	II.12		II.20	
$P_{Q_1} - P_{Q_2}$	2	IO.91		II.80	
$R_{Q_0} - P_{Q_1}$	I	IO.84		IO.90	
$R_{Q_1} - P_{Q_0}$	0	IO.72		IO.90	
$R_{Q_2} - R_{Q_1}$	I	IO.67		IO.40	
$R_{Q_3} - P_{Q_2}$	2	IO.48		IO.50	
$R_{Q_4} - R_{Q_3}$	3	IO.18		II.10	
$R_{Q_5} - R_{Q_4}$	4	9.96		9.60	
$R_{Q_6} - R_{Q_5}$	5	II.00		IO.20	
$R_{Q_7} - R_{Q_6}$	6	9.73		8.80	
$R_{Q_8} - P_{Q_7}$	7	9.78		8.80	
$R_{Q_9} - R_{Q_8}$	8	9.70		II.00	
$R_{Q_{10}} - R_{Q_9}$	9	9.51		8.50	
$R_{Q_{11}} - R_{Q_{10}}$	10	9.48		9.10	
$R_{Q_{12}} - R_{Q_{11}}$	11	9.30		9.20	

On trouvera les différences calculées, à partir des chiffres de la référence, et celles directement mesurées à l'aide des maximums de transmission. Les courbes (figures 46 et 47) sont construites à partir de ces nombres, portés en ordonnées. En abscisses on trouve les valeurs de K définies page 75. C'est la valeur de K affectée au plus petit terme de la différence ΔR_{Q_K} ou ΔP_{Q_K} .

b : Courbes expérimentales :

Dans les figures (46) à (51) on reporte en ordonnées les distances spectrales mesurées expérimentalement entre deux raies Q des bandes perpendiculaires. En abscisse, on trouve les valeurs de K, relatives à la raie de fréquence la plus faible, constituant la différence ΔR_{Q_K} ou ΔP_{Q_K} .

Ainsi le point d'abscisse $K = 5$ possède une ordonnée $P_{Q_4} - P_{Q_5}$ s'il est dans la partie droite de la figure et $R_{Q_6} - R_{Q_5}$ pour la partie gauche et la figure (46) s'obtient à partir de résultats expérimentaux, (trouvés dans la bibliographie (30)).

c : Examen particulier de chaque courbe :

Iodure de méthyle : (figure 47)

Nos mesures sont des moyennes, portant sur neuf expériences. On voit que la courbe obtenue reste beaucoup plus près de la droite définie par l'équation (F c-1) page 73. Il subsiste cependant un écart important, pour le point $K = 5$, du côté correspondant à R_{Q_K} . Cet écart, de l'ordre de 1,5 frange, est très supérieur à l'erreur que l'on peut commettre sur l'évaluation des distances entre les raies, de l'ordre du 1/10 de frange, représentée par un trait vertical sur la courbe. Cependant, si l'on considère la raie R_{Q_6} comme formée d'un doublet, cette anomalie diminue. On peut attribuer, à chaque composante de ce doublet, le rôle de tête de bande, pour deux portions de spectre symétriques par rapport à R_{Q_5} .

Bromure et chlorure de méthyle : (figure 48 et 49)

On obtient des résultats opposés pour ces deux molécules. La courbe, donnée par le bromure de méthyle, suit la loi linéaire, de façon très rigoureuse à mieux que $5/100 \text{ cm}^{-1}$. Du côté des R_{Q_K} se présente un léger déplacement, que nous expliquons par un déplacement apparent des raies par superposition d'une bande chaude, comme semblent l'indiquer les expériences à température plus élevée.

La pente de la droite $= 2(A' - B') - (A'' - B'') = 2 \times 0,0587 \text{ cm}^{-1}$, valeur analogue à celle qui s'obtient à partir de la branche Q de la composante parallèle.

Pour le chlorure de méthyle, de fortes anomalies rendent difficile le tracé de la droite théorique. On considèrera une droite, tangente aux deux portions de courbe expérimentale.

La valeur ainsi trouvée pour la pente conduit à une valeur très proche de celle qui se détermine à partir de la bande parallèle.

$$\text{Bande } \perp (A' - B') - (A'' - B'') = -\frac{0,095}{2} = -0,0475 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Bande } // (A' - B') - (A'' - B'') = -0,048 \text{ cm}^{-1}.$$

: Acétonitrile : En dépit des perturbations très irrégulières, nous avons pu tracer une droite, quidonnait d'une répartition équitable des points, et déterminer ainsi une valeur de $(A' - A'') - (B' - B'') = 0,062 \text{ cm}^{-1}$.

: Méthylacétylène : Nous obtenons la courbe R_K et P_K , constituée de deux droites de pente sensiblement égale à $0,040$ et $0,044 \text{ cm}^{-1}$.

d : Conclusions générales sur ces courbes.

α : Les droites obtenues présentent, toutes, une valeur de pente positive, ce qui correspond à une valeur négative de $(A' - B') - (A'' - B'')$. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués sur les branches parallèles.

De plus on peut considérer que $B' - B'' = 0$, il s'en suit que $A' - A'' < 0$, c'est-à-dire $I_{A'} > I_{A''}$. Ce résultat prouve que, durant la vibration, les atomes s'écartent plus de l'axe de symétrie dans l'état non excité.

β : Les écarts sont évalués, par rapport à la droite prévue théoriquement et prise comme référence. Dans certains cas, cette droite s'obtient sans difficulté, et reproduit la valeur trouvée dans la bande parallèle. Il est intéressant de remarquer que cette valeur demeure conforme à celle trouvée à partir des branches parallèles, en dépit de fortes anomalies (cas du chlorure de méthyle). Ces faits justifient l'emploi de la valeur $(A' - B') - (A'' - B'')$, non seulement dans le cas de la détermination des centres de bandes perpendiculaires, mais aussi pour l'attribution des raies Q_K de la branche centrale dans la bande parallèle, lorsque la détermination directe s'avère impossible. Page 55.

γ : Dans le cas où une comparaison demeure possible avec les résultats précédents ($I \text{ CH}_3$), le tableau VI montre que nos mesures concordent en première approximation.

Elles déterminent cependant des points répartis sur une droite, d'une façon plus régulière que si l'on prend les nombres dans les mesures extraites de la référence, (page 46) .

.

Dans notre travail, les écarts disparaissent à une exception près. Il s'avère impossible qu'ils soient passés inaperçus dans nos observations. Leur ordre de grandeur vaut parfois plusieurs interfranges, alors que la précision obtenue grâce à notre montage, dans la mesure de distance inter-raie, se chiffre par dixième de frange.

Les variations aléatoires, constatées dans les travaux des auteurs précédents, proviennent de l'absence de système de repérage continu, associé à leur spectrographe pour mesurer la position des raies Q des bandes perpendiculaires. Les auteurs ont procédé à un étalonnage par interpolation entre deux raies étalon. Les défauts, dans le système de rotation du réseau, ou, à la rigueur, dans le déroulement du papier enregistreur (ce qui est moins probable), doivent expliquer ces écarts.

L'ABSENCE DE VARIATIONS, DANS LE SPECTRE DU IODURE DE METHYLE, NE DOIT PAS ETRE CONSIDEREE COMME UNE ERREUR EXPERIMENTALE DE NOTRE PART. ELLE MET, AU CONTRAIRE, EN AVANT TOUT L'INTERET DE LA METHODE DE REPERAGE CONTINU PAR FRANGES EN OUTRE, ELLE PERMET DE LEVER TOUT DOUTE SUR L'EXACTITUDE DES PERTURBATIONS MISES EN EVIDENCE DANS LES SPECTRES DES AUTRES COMPOSES.

II/ ESSAI D'INTERPRETATION DES ANOMALIES.

a. : Rappel sur les perturbations :

Nous avons rencontré précédemment des interactions entre les états de vibration et de rotation. Elles se traduisent par des valeurs des constantes rotationnelles, A et B, variant suivant le niveau de vibration envisagé, ou par l'introduction d'un coefficient ζ i, dans la formule de répartition de l'énergie de rotation, formule C a 1 (page 65).

Ces interactions se traduisent par des modifications régulières dans la répartition des raies. Mais il existe aussi des modifications accidentelles ; on les nomme perturbations.

La première perturbation connue a été observée dans le spectre Raman de l'anhydride carbonique ; il s'agit de la résonance de Fermi. Ce spectre présente, à $1\ 285\text{ cm}^{-1}$ et à $1\ 388\text{ cm}^{-1}$, deux fortes raies. L'une d'elles correspond à une vibration non dégénérée de fréquence ν_1 , l'autre à l'harmonique 2 d'une vibration dégénérée de fréquence ν_2 . Il est tout à fait anormal qu'un harmonique donne une raie d'intensité comparable à celle d'une vibration fondamentale. On doit ce phénomène à ce que l'on appelle, en mécanique quantique, une résonance entre la vibration de fréquence ν_1 et l'harmonique 2 de la fréquence ν_2 .

Dans les halogénures de méthyle, on observe une résonance de Fermi, entre les vibrations simples ν_1 et l'harmonique $2\nu_5$ //. L'ensemble forme un doublet assez rapproché : 2 878,8 et 2 966,2 cm^{-1} .

Les perturbations peuvent ne pas être toujours aussi faciles à déceler, lorsqu'il s'agit des modifications de structure fine des rotations. Dans le cas de molécule, C_2H_2 , par exemple, FUNKE et LINDHOLM observent un écartement anormalement grand des raies de rotation dans une bande perpendiculaire $2\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ vers 10,4 μ , par rapport à celui qu'elle présente dans les autres états où ν_4 entre en combinaison.

D'une façon générale, ces perturbations proviennent de l'interaction mutuelle de deux états de même énergie.

On peut diviser les perturbations du point de vue de leur effet, en perturbations vibrationnelles et perturbations rotationnelles, ou du point de vue de leur cause, en perturbations de Fermi et perturbations de Coriolis.

(Tableau VII, page 81).

b : Justification de l'attribution des niveaux vibrationnels pour le méthylacétylène et l'acétonitrile.

Comme la nature de la vibration mise en jeu le laisse prévoir, on peut retrouver, pour les deux molécules CH_3CN et $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C-H}$, aux environs de 3 000 cm^{-1} , des fréquences associées à la vibration asymétrique de valence du groupement $\text{CH}_3 - \text{CH}_e$.

Pour le méthylacétylène, la valeur $\nu_{\text{CH}_e} = 2\,994\text{ cm}^{-1}$, trouvée dans l'infrarouge, se confirme par l'existence d'une raie Raman à 2 941 cm^{-1} . Dans le cas de l'acétonitrile, on constate des différences, dans les mesures des fréquences, de l'ordre d'une centaine de cm^{-1} . (Tableau VIII, page 81').

TABLeau VIII

	ν_{CH_e}	CH_3CN
IR	CARDY, WILLEMS	3 077
	BELL	2 980
	THOMSON	3 008
RAMAN	DADIEU	2 999

Par analogie avec les interprétations, données pour le système des deux bandes parallèles et perpendiculaires qui s'observent dans le cas des dérivés

TABLEAU VII

PERTURBATIONS VIBRATIONNELLES

<u>Description</u>	<u>Conditions</u>
a - <u>FERMI</u>	
Déplacement mutuel des niveaux vibrationnels	Nécessaires, mais non suffisantes : même symétrie des états. Proximité des niveaux d'énergie.
b - <u>CORIOLIS</u>	
Aucun déplacement des niveaux vibrationnels purs.	Symétrie différente. Proximité des niveaux.

PERTURBATIONS ROTATIONNELLES

a - <u>FERMI</u>	
1/ Déplacement des seuls niveaux, au voisinage de la valeur de J correspondant à l'intersection.	Les courbes des niveaux d'énergie exprimées en fonction de J, K, pour les 2 états de vibration, possèdent un point d'intersection.
2/ Changement de la valeur de B.	

b - CORIOLIS

Perturbations proportionnelles à J^2 . Puisque l'interaction de Coriolis croît avec J^2 , le déplacement, par rapport à la position normale, ne tend pas vers zéro, lorsqu'on s'éloigne de la valeur de J correspondant à l'intersection des courbes. Ce qui différencie de l'interaction de Fermi, proportionnelle à J, et qui tend vers zéro, lorsqu'on se déplace de part et d'autre du point d'intersection.

monohalogénés du méthane, nous attribuons au couple des deux bandes parallèle et perpendiculaire, la transition entre le niveau fondamental et celui du premier harmonique de la vibration asymétrique de valence.

Dans le tableau IX nous comparons les quantités $2 \times \angle \text{CH}_e$ aux fréquences observées $2 \angle \text{CH}$. On constate que les écarts, entre ces deux valeurs concordent assez bien pour les dérivés monohalogénés et le méthylacétylène.

Pour l'acétonitrile, les valeurs diffèrent très nettement des précédentes, peut-être à cause de l'incertitude sur la valeur $\angle \text{CH}_e$.

TABLEAU IX

			I			
		CH_e	$2 \times \angle \text{CH}_e$	$2 \angle \text{CH}_e$ observé	Différence	
					I - II	
Cl	CH_3	3 041,8	6 083,6	6 057	26,6	
B	CH_3	3 055,9	6 111,8	6 095,6	15,8	
I	CH_3	3 060,3	6 120,6	6 102,4	18,2	
CH	$\equiv \text{C}-\text{CH}_3$	2 994	5 988	5 952,7	35,3	
CN	$-\text{CH}_3$	2 980	5 960	6 007,1	52,9	

c : Perturbations vibrationnelles pour les niveaux du premier harmonique de la vibration asymétrique de valence.

L'écart prévu entre les deux centres des bandes parallèles et perpendiculaires, par le calcul, à l'approximation du premier ordre vaut : 4 g 44 [(47) page 211] .

Or, la constante g_{44} vaut quelques centièmes de cm^{-1} d'où un écart calculé du même ordre de grandeur. La valeur de l'écart mesuré expérimentalement est de l'ordre de 50 cm^{-1} .

Pour expliquer cet écart anormal, on peut envisager le déplacement de l'un des niveaux, ou des deux simultanément, pour l'état du premier harmonique. Ce déplacement important dépasse des possibilités d'une résonance de Coriolis, par interaction des niveaux J, et semble plus relever d'une résonance de Fermi qui entraîne un déplacement direct du niveau vibrationnel.

Il convient alors de déterminer des états d'énergie qui peuvent résonner avec l'état $2 \angle \text{CH}_e$.

Dans sa thèse R. MATHIS envisage toutes les combinaisons possibles qui apparaissent dans cette région. En résumé, on doit retenir les combinaisons suivantes, à cause de leurs poids statistiques plus grands :

$$\begin{aligned} & 2\nu_1 // \\ & 2\nu_4 // \text{ et } \perp \\ & \nu_1 + \nu_4 \perp \\ & \nu_1 + 2\nu_5 // // \\ & \nu_4 + 2\nu_5 // \perp \\ & \nu_4 \nu_5 // // \end{aligned}$$

S'il s'agit d'une résonance de Fermi, la symétrie du niveau intervient et on envisage :

- α) : le groupe des combinaisons de symétrie A.
- β) : celui de symétrie E.
- γ) : Résonance avec un niveau de symétrie A : elle suppose l'existence d'une seconde bande parallèle, dans la région étudiée. Or aucune autre bande de cette sorte n'a été détectée, en dehors de $2\nu_4$, soit parce qu'elle n'existe pas, soit par suite de sa trop faible intensité.

Pour cette raison, nous excluons une résonance de Fermi avec le niveau $2\nu_{CH_e}$.

β Résonance du niveau de symétrie E.

On trouve effectivement, dans la région de $3\ 000\text{ cm}^{-1}$, proche de $2\nu_{CH} //$, plusieurs bandes perpendiculaires, en particulier, une bande intense attribuée à la combinaison $\nu_1 + \nu_4$, et une autre bande, d'intensité moindre, attribuée à $\nu_4 + 2\nu_5$, dans le cas de dérivés monohalogénés. Le diagramme figure (41) indique la répartition des niveaux vibrationnels pour le bromure de méthyle.

On remarque que la différence $2\nu_4 - (\nu_4 + 2\nu_5)$ calculée est proche de celle qui s'observe, alors que la différence de $2\nu_4 - (\nu_4 + \nu_1)$ vaut le double de la différence calculée.

Le déplacement de la bande perpendiculaire pourrait s'expliquer par une résonance de Fermi, avec la combinaison $\nu_4 + \nu_2$.

d : Perturbations rotationnelles dans la bande perpendiculaire :

Nous avons vu page 77 que les courbes P_{Q_K} et R_{Q_K} (figures 46 à 51) mettent en évidence l'existence d'anomalies dans la répartition des raies R_{Q_K} et P_{Q_K} , pour certains dérivés monohalogénés ; chlorure et iodure de méthyle,

ainsi que pour le méthylacétylène et l'acétonitrile.

De plus, on constate en règle générale que les raies enregistrées pour diverses molécules semblent posséder une largeur anormale.

En considérant la structure d'une raie Q dans une bande perpendiculaire on voit qu'elle se compose d'une infinité de raies issues de transition entre niveaux vibrationnels affectés de même nombre quantique de rotation J et K ($\Delta_J = 0, \Delta_K = 0$). Leur répartition suit l'équation :

$$\nu_J = (B' - B'') J (J + 1)$$

La largeur des raies Q somme de ces raies élémentaires et une fonction de $(B' - B'')$. Or la valeur de $(B' - B'')$ se situe aux environs de 10^{-4} cm^{-1} et le nombre des valeurs de J à prendre en considération n'est pas infini. La loi de répartition thermique détermine la contribution des niveaux de rotation. Elle montre par exemple que pour les molécules CH_3Cl on ne saurait envisager des valeurs de J supérieures à 20 (47) page 30.

Par conséquent la largeur de la raie, ne doit pas dépasser $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Or les raies Q possèdent généralement des largeurs de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Ces largeurs peuvent atteindre 1 cm^{-1} dans les régions très perturbées.

La valeur $(B' - B'')$ calculée à partir de la bande parallèle représente une quantité positive. Dans le cas du bromure de méthyle et de l'iodure de méthyle on observe effectivement que l'étalement des raies $^R Q_K$ et $^P Q_K$ enregistrées avec un très faible défilement s'étend du côté des grandes fréquences.

Par contre dans le cas du chlorure de méthyle la largeur anormale de la raie se traduit par un étalement du côté des basses fréquences dans la région perturbée.

Il semble donc exister un déplacement des niveaux J dû à une plus grande valeur de $(B' - B'')$.

Dans le cas des dérivés halogénés, un autre caractère de ces perturbations, consiste en une localisation, aux environs d'une seule raie Q, ou d'un très petit nombre de "raies".

Ainsi pour l'iodure de méthyle, la "raie" R_{Q_5} semble seule dédoublée. Elle indique un éclatement des niveaux rotationnels de nombre quantique $K = 6$.

Dans le cas du chlorure de méthyle, nous pensons pouvoir mettre en évidence un phénomène analogue. Dans la figure (40) on suppose que les variations régulières des écarts entre raies ont été éliminées. Dans ces conditions les irrégularités proviennent de perturbations.

Dans la figure (53) nous représentons les niveaux d'énergie rotationnelle pour des états vibrationnels du premier harmonique (colonnes a et b) et dans l'état fondamental (colonne c). Dans les colonnes a et b on suppose que les distances spectrales entre niveaux demeurent constantes c'est-à-dire que l'on a soustrait les termes dépendant de K^2 dans l'expression de l'énergie à l'approximation du premier ordre - C a1 page 65- afin de simplifier et mettre davantage en évidence dans la colonne b les déplacements des niveaux K. Dans la colonne b chaque niveau K est représenté par l'ensemble de ses sous-niveaux J. Les traits interrompus rappellent le niveau K dont dépendent les sous-niveaux J. La colonne b comporte deux séries de sous-niveaux J relatives à deux niveaux vibrationnels supposés en interaction par l'intermédiaire des sous-niveaux J. Les différents niveaux rotationnels K de la colonne c relatifs à l'état fondamental ne sont pas décomposés en sous-niveaux J.

Les flèches en traits continus rappellent les transitions observées. La répartition qualitative des sous-niveaux J peut se justifier par l'aspect des bandes d'absorption avec les hypothèses suivantes :

On considère que la raie R_{Q0} correspond à $6\,069,88\text{ cm}^{-1}$, on suppose que la perturbation est due à un "éclatement" de la raie R_{Q2} . Cette raie représente la transition entre le niveau $K = 2$ de l'état non excité, et $K = 3$ de l'état excité. Ce dernier niveau rotationnel serait le plus perturbé. Les raies R_{Q1} , R_{Q0} et P_{Q1} présentent des élargissements, qui vont en décroissant. Les niveaux $K = 2$, $K = 1$ ont des perturbations de moins en moins fortes. L'élargissement, presque normal, de P_{Q1} montre que le niveau $K = 0$ ne subit presque pas de perturbation. La disparition de la structure fine, aux environs de P_{Q2} et P_{Q3} , qui se superposent à la bande parallèle, peut s'expliquer par la perturbation des niveaux $K = 1$ et $K = 2$. L'absence totale des raies P_{Q4} , associées au nombre quantique $K = 3$ confirme le remplacement de la raie R_{Q2} unique par deux régions d'absorption assez faible et l'éclatement du niveau $K = 3$.

Les écarts décroissants, entre les raies R_{Q3} , R_{Q4} , R_{Q5} , associées aux nombres quantiques de rotation $K = 4, 5, 6$ dans le niveau excité, tendent à prouver la diminution de perturbation, à partir de ces niveaux. figure (48).

En raison de la perturbation particulière d'un niveau, on peut penser qu'il s'agit d'une interaction, produite à la suite de l'intersection des courbes des niveaux d'énergie. Le schéma (52).

Les niveaux relatifs à chacun des états de rotation sont représentés sans tenir compte des déplacements dus à la perturbation.

La ligne en traits interrompus passe par les niveaux de même valeur J mais de différentes valeurs de K , pour le premier des deux états vibrationnels en résonance par l'intermédiaire des niveaux J .

La ligne en trait continu est relative au deuxième état vibrationnel.

Les deux courbes se coupent pour la valeur $K = 3$, les niveaux se séparent progressivement de part et d'autre de cette valeur.

ON ARRIVE DONC DANS LE CAS DE CHLORURE DE METHYLE A L'HYPOTHESE D'UNE INTERACTION DE CORIOLIS AVEC UN AUTRE NIVEAU VIBRATIONNEL DE SYMETRIE DIFFERENT DANS UNE REGION OU LES ENERGIES DE ROTATION POSSEDENT LE MEME NOMBRE QUANTIQUE DE ROTATION $K = 3$.

Il est difficile de classer les anomalies constatées dans le cas du méthylacétylène et de l'acétonitrile. Ces molécules, du type XYZ_3 , ont une structure plus complexe que les molécules CO_2 ou C_2H_2 . Les spectres de ces dernières molécules peuvent se décrire, à l'aide d'un seul nombre quantique de rotation, au lieu de deux pour les molécules à symétrie C_{3v} , et l'aspect caractéristique des perturbations décrites n'apparaît pas dans les anomalies mises en évidence dans nos spectres pour ces molécules. La largeur des raies semble normale, seul leur écartement présente des variations accidentelles, qui semblent liées à la seule valeur du nombre quantique de rotation K .

Cependant, à partir des considérations mises en avant dans les paragraphes précédents, il semble que l'on puisse affirmer l'existence de trois phénomènes.

1 : La présence de bandes chaudes, en superposition des "raies R_{Q_K} ", dans certaines composantes perpendiculaires (CH_3Br).

2 : L'existence d'une perturbation vibrationnelle, à la suite du déplacement du niveau $2\sqrt{(CH)} E$, pour toutes les molécules étudiées.

3 : Des perturbations rotationnelles, par intermédiaire des niveaux de rotation J et parfois localisées à certaines valeurs de K .

. . . .

C O N C L U S I O N

Notre travail, dans le domaine de l'analyse spectrale, a comporté la construction d'un dispositif expérimental et son application à une région particulière du proche infra-rouge.

L'ensemble spectrographique enregistreur réalisé comprend :

1°/ Un monochromateur EBERT-FASTIE avec un réseau associé à un prémonochromateur à prisme. L'utilisation de fentes circulaires de grande dimension permet l'introduction d'un faisceau de renvèrge, qui traverse, au préalable, un étalon FABRY-PEROT.

2°/ Deux parties électroniques. L'une intéresse le faisceau infra-rouge, l'autre le rayonnement visible.

La première permet l'amplification du signal alternatif, introduit par la cellule photoconductrice au sulfure de plomb, qui reçoit le flux modulé, grâce à l'occlusion périodique par un secteur tournant, du faisceau incident.

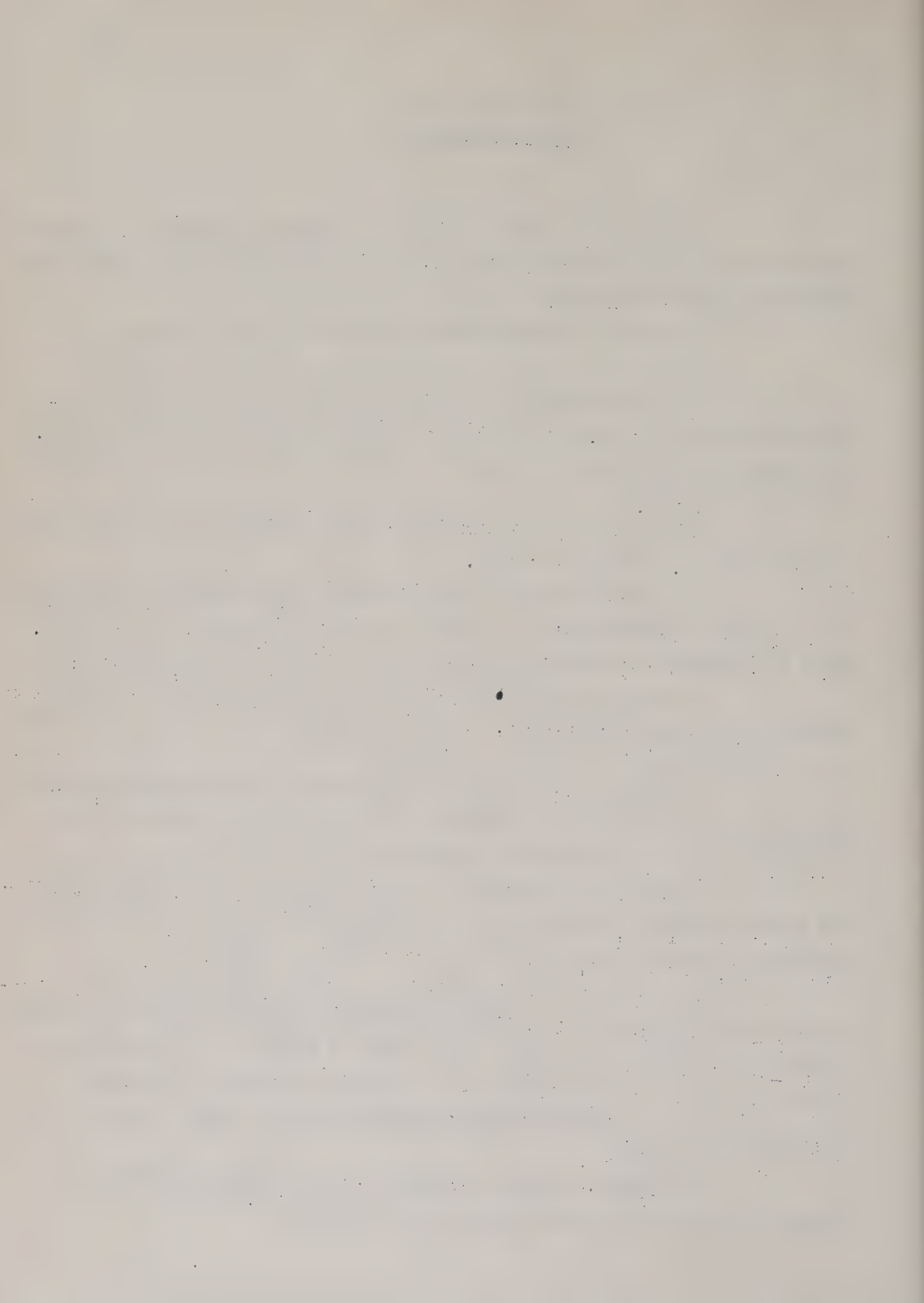
La seconde assure la détection du faisceau visible, par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur, et envoie le signal continu vers l'enregistreur par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance.

3°/ Les tracés du spectre d'absorption et des maximums périodiques de transmission du faisceau de référence se font, d'une façon simultanée, par l'intermédiaire d'un potentiomètre enregistreur MECI à double plume.

Bien que la résolution de notre montage (80 000) n'atteigne pas les limites extrêmes, obtenues par des expérimentateurs étrangers (RANK et collaborateurs), cependant notre montage se situe parmi les meilleurs.

La haute résolution obtenue nous permet d'envisager, pour la première fois au laboratoire, l'étude des structures fines des spectres de vibration-rotation. Nous avons appliqué notre montage à l'étude de certains spectres de dérivés monohalogénés du méthane et de molécule comportant un groupement CH_3 = acétonitrile, méthylacétylène, mais dans lesquels un groupe simple se substitue à l'halogène.

La région du premier harmonique de la vibration asymétrique de valence a retenu plus particulièrement notre attention.



La comparaison de certains spectres, avec ceux de RANK, prouve la qualité de notre résolution. Mais notre travail dépasse la simple vérification des possibilités de l'appareil, que nous avons construit. La nouveauté des résultats obtenus réside dans le fait que la région spectrale considérée précédemment a été étudiée avec le même montage pour un certain nombre de composés. Et la supériorité de nos mesures se traduit par la possibilité de mettre en évidence des perturbations non signalées jusqu'ici, grâce à la précision de l'étalonnage continu, obtenue à l'aide des maximums de transmission de l'étalon FABRY-PEROT.

Ils permettent, en effet, une mesure plus exacte (à $0,05 \text{ cm}^{-1}$ près) des distances entre les raies d'absorption.

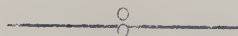
Une étude, à des températures supérieures à la température ambiante (200°), a permis de séparer les raies des bandes chaudes des raies de perturbations. Cependant, les anomalies observées se répartissent, de façon très irrégulière, dans les spectres des différents types de molécules, et nous ne pouvons donner qu'une explication qualitative de ces phénomènes.

Au cours de cette étude comparative, nous avons mis en évidence, pour la première fois, semble-t-il, l'existence de deux bandes d'absorption dans la région étudiée pour le méthylacétylène et l'acétonitrile. Nous indiquons le centre de ces bandes et la valeur de quelques constantes rotationnelles ($B' + B''$). L'étude en structure fine nous permet d'associer ces deux bandes, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire, aux deux états de symétrie A et E, qui composent le niveau du premier harmonique des vibrations asymétriques de valence du groupement CH_3 .

Si l'on considère qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence de tels couples de bandes pour les molécules asymétriques étudiées : nitrométhane, alcool méthylique, méthylamine on peut voir dans leur absence une preuve supplémentaire de symétrie C_{3v} pour les molécules acétonitrile et méthylacétylène.

NOUS AVONS EU L'OCCASION, AU COURS DE CE TRAVAIL, D'APPLIQUER DES PRINCIPES BIEN CONNUS DANS DES DOMAINES TRES DIVERS DE LA PHYSIQUE, EN VUE DE REALISER NOTRE DISPOSITIF EXPERIMENTAL. L'ASSOCIATION DES ELEMENTS CONSTITUTIFS NE POUVAIT SE FAIRE SANS UNE DISCUSSION PREALABLE. ELLE NOUS A CONDUIT A DES AMELIORATIONS OU A DES CREATIONS PARFOIS PEU SPECTACULAIRES MAIS INDISPENSABLES. PAR AILLEURS, LES RESULTATS OBTENUS PEUVENT ETRE CONSIDERES COMME UN PREMIER PAS POUR L'INTRODUCTION DES METHODES DE HAUTE RESOLUTION DANS NOTRE LABORATOIRE.

NOUS PENSONS DONC AVOIR APORTE, PAR RETOUCHES SUCCESSIVES, UNE CONTRIBUTION ORIGINALE A CETTE QUESTION PARTICULIERE DE L'ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE DE HAUTE RESOLUTION DANS LE PROCHE INFRA-ROUGE.

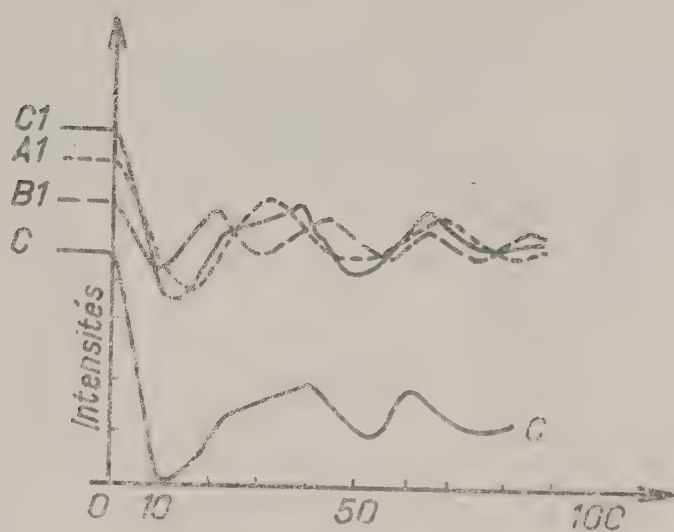


REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

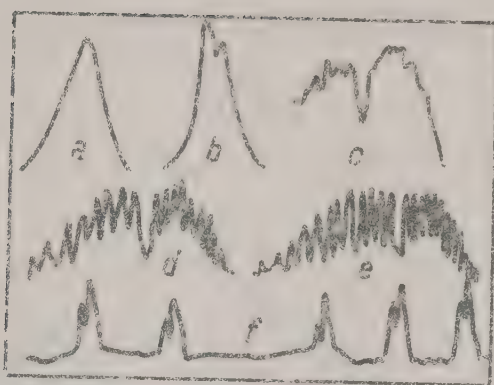
- (1) Handbuch der Physik : SPECTROSCOPIE dans l'I.R. p. 272, Tome XXVI.
- (2) HERSCHEL Philosophical Transactions (1 800) p. 292.
- (3) P. JACQUINOT - Voies nouvelles dans les techniques spectroscopiques
Revue Universelle des Mines, 9^e Série, Tome XV n^o 5, Mai 1959.
- (4) P. JACQUINOT - Communication à la Société de Physique. Novembre 1955.
- (5) WOOD (P.W.) The echelette grating for the infrared. Phil. Mag. (6)
Tome 20 p. 770-778, 1910 - Phys. Zts - Tome II, p. 1 109-1 114, 1910
- (6) THROWBRIDGE - Echelette grating - Phys. Rev. (2) Tome 8 p. 485-499, 1916
- (7) THROWBRIDGE et GRANDALL, GROVE - form and energy distribution of diffraction gratings. Phil. Mag. (6) Tome 22, p. 534-547, 1911.
- (8) THROWBRIDGE et WOOD (R.W.) - Grove form and energy distribution of diffraction gratings. Phil. Mag. (6) Tome 20, p. 886-895, 1910 - Phys. Zts -
Tome 11, p. 1 161-1 168, 1910.
- (9) THOWBRIDGE et WOOD (R.W.) - Infrared investigation with the echelette gratings resolution. Phil. Mag. (6) Tome 20, p. 898-901 - 1910 - Phys. Zts, Tome 11, p. 1 114-1 115.
- (10) RUBENS (N) et VON BAYER (O) - Le radium, Tome 8, p. 139-142, 1911.
Uberdie Energie - Verteilung der von der Quartz quecksillerlampe ausgesandten long welligen Strahlung Berl. Ber., p. 666-671, 1911.
- (11) J. LECOMTE - Le spectre infra-rouge - p. 40-41 - Edition Société Journal de Physique (1928).
- (12) FUSAN - RANDALL - DENNISON - Phys. Rev. Tome 56 - 1939 - p. 982- 1 000.
- (13) J. LECOMTE - Le rayonnement I.R. - p. 166-169.
- (14) N. FUSAN - H.M. RANDALL, D.M. DENNISON - Phys. Rev. Tome 56, 1939, p. 982-1 000.
- (15) H.M. RANDALL - Rev. Modern Physics - Tome 10 - p. 72-85.
- (16) MOUTON (M) - Sur les lois de la dispersion des rayons calorifiques obscures et la mesure de leur longueur d'onde. Ann. Chem. Phys. (5)
Tome 18, p. 145-189, Journal de Phys. (1) Tome 8, p. 393-400, 1879
C.R. Tome 88, p. 967-970, p. 1 078-1 082, p. 1 189-1 192, 1879.
- (17) WIGGINS J.N. - SHEARER. E.R. - SHULL. D.N. - RANK - J. Chem. Phys. 22-547-550 (1954).

- (18) RAO COBURN NIELSEN - Wave length calibrations in infrared
JOSA 49 221-229 (1959)
JOSA 49 216-220 (1959).
- (19) D.H. RANK - J.M. BENNETT et T.A. WIGGINS - JOSA 43 - 213-214 (1953).
- (20) K.N. RAO J. Chem. Phys. 18 - 213-214 (1950).
- (21) D.H. RANK - J.M. BENNETT - M.E. BENNETT - JOSA - 46, 477-484, (1956).
- (22) D.H. RANK - A.N. GUENTHER - J.U. SHEARER - T.A. WIGGINS - JOSA - 47,
144-148, 686-689 (1957).
- (23) E.K. PLYLER - M.M. GALLAR - T.A. WIGGINS - J. Research Nat. Bur. Standards
48 221-227 (1952).
- (24) D.H. RANK - E.E. SHULL - J.M. BENNETT - T.A. WIGGINS - JOSA - 43 -
952-956 (1953).
- (26) R.T. LAGEMAN et H.H. NIELSEN - J. Chem. Phys. 10, 668-671 (1942).
- (27) D.H. RANK - T.A. WIGGINS - J. Chem. Phys. 21, 1 368 (1953).
- (28) NIELSEN et BARKER - Phys. Rev. 46, 970 (1934).
- (29) G. HERZBERG - L. HERZBERG - Can. J. Research 27 B - 332, (1949).
- (30) WIGGINS - SHULL et RANK - J. Chem. Phys. 21, 1 367-1 388 (1953).
- (31) J. PICWORTH et N.W. THOMPSON - Transfaraday Soc. 50, 218 (1954).
- (32) W.H. BENNETT et C.F. MEYER - Phys. Rev. 32, 888 (1928).
- (33) BARKER et PLYLER - J. Chem. Phys. 3, 367 (1935).
- (34) H.W. THOMPSON - J. Chem. Phys. 7, 441 (1939).
- (35) A.H. NIELSEN et E.F. BARKER - Phys. Rev. 46, 970 (1934).
- (36) O. VIERLING et R. MECKE - Z. Physik 99, 204 (1935).
- (37) CLEVELAND et Coll. - J. Chem. Phys. 23, 544-551 (1955).
- (38) W.H. BENNETT et C.F. MEYER - Phys. Rev. 32, 888-905 (1928).
- (39) R.M. BADGER et J.H. BAUER - J. Amer. Chem. Soc. 59 - 303 (1937).
- (40) W.W. COBLENTZ - Bull. Carnegie Inst. of Wash. D.C. N° 35 - Part.I (1905).
- (41) F.K. BELL - J. Amer. Chem. Soc. 57 - 1 023 (1935)
- (42) W. GORDY et D. WILLIAMS - J. Chem. Phys. 8, 170 (1940), 9, 204 (1941).
- (43) A.W. REITZ et SKRABAL - Monatshefte f. Chem. 70 - 398 (1937).
- (44) B.L. CRAWFORD - J. Chem. Phys. 8, 526 (1940).
- (45) G. GLOCKLER et F.T. WALL - Phys. Rev. 51 - 529 (1937).
- (46) G. HERZBERG, F. PATAT, et H. VERLEGER - J. Phys. Chem. 41, 123 (1937).
- (47) Molecular spectra and molecular structure - G. HERZBERG.
- (48) W.G. FASTIE - A small plane grating monochromator, JOSA 42, p. 641 (1952).
- (49) W.G. FASTIE - Image forming properties of the ebat monochromator -
JOSA - 42, p. 647 (1952).
- (50) CZERNY et TURNER - über den astigmatismus Beispiegel Spektrometern.
Liebig Analen 1893.

- (51) W.G. FASTIE - Experimental performance of curved slits - JOSA 43 -
p. 1 174-1 175 (1953).
 - (52) J. WAGNER - Z. Phys. Chem. B. 40, 36 (1938).
 - (53) Z.I. SLAWSKY et D.M. DENNISON - J. Chem. Phys. 7, 509 (1939).
 - (54) J.W. LINNETT - J. Chem. Phys. 8, 91 (1940).
 - (55) Le rayonnement infra-rouge - Tome II - J. LECOMTE.
-



- Fig. 1 -



- Fig. 2 -

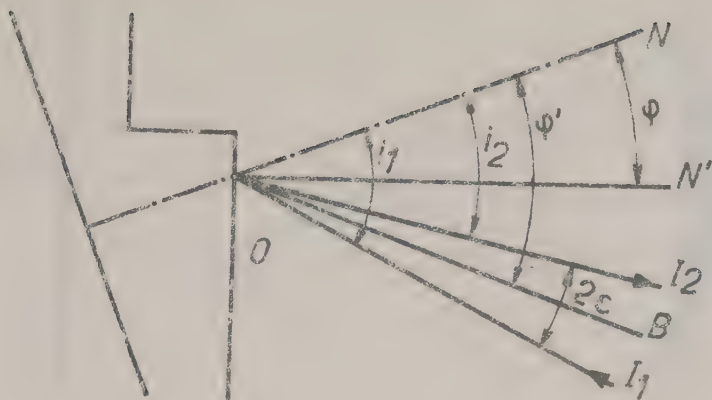


Fig. 3.

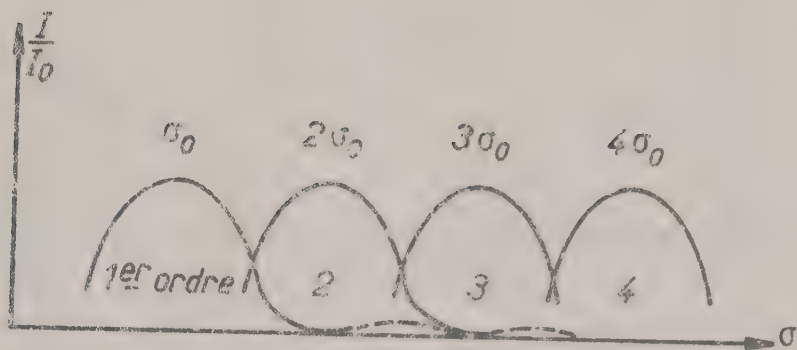


Fig. 4.



Fig. 5.

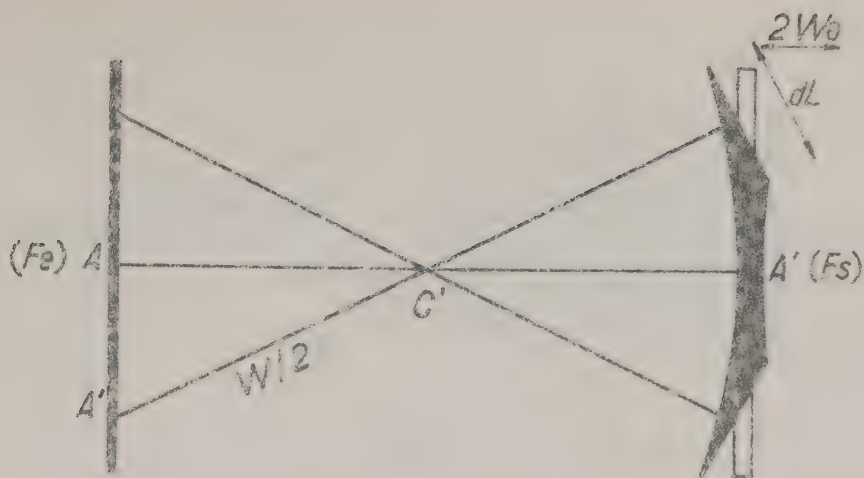


Fig. 6.

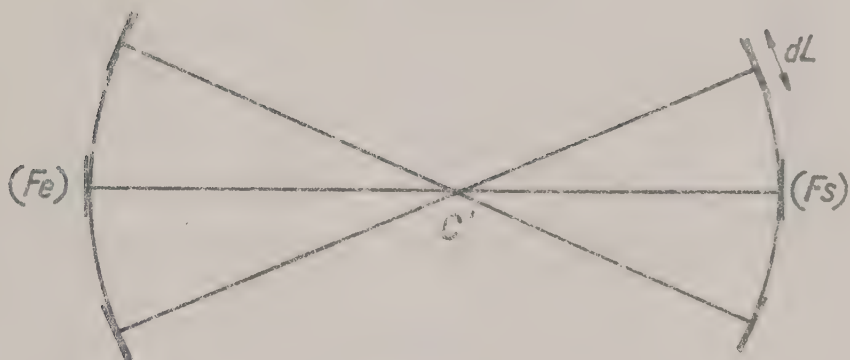


Fig. 7.

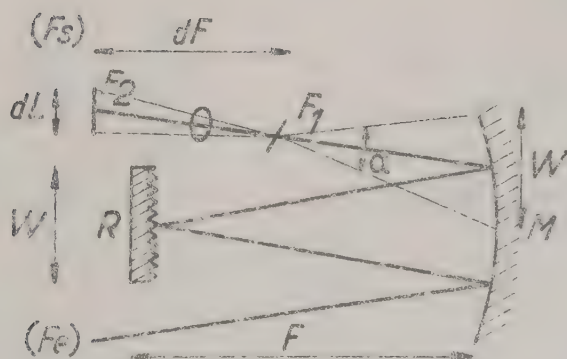


Fig. 8.

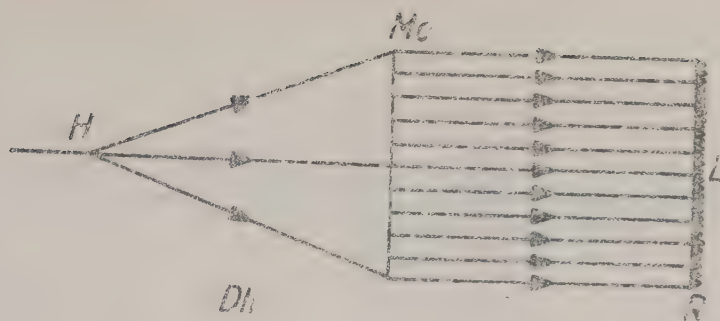


Fig. 9.

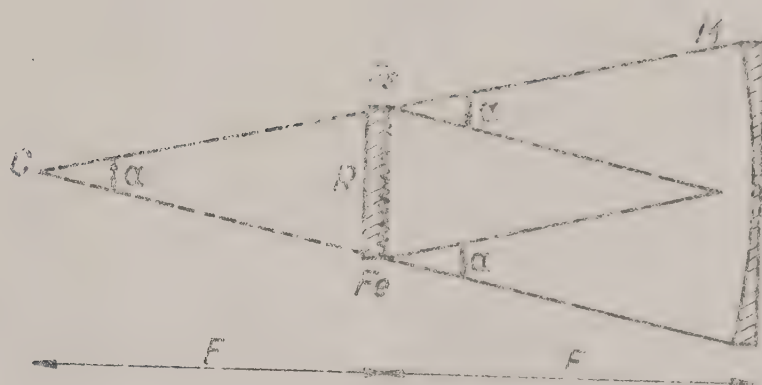


Fig. 10.

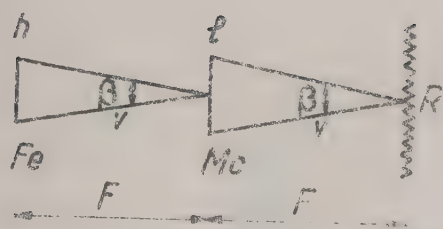


Fig. 11.

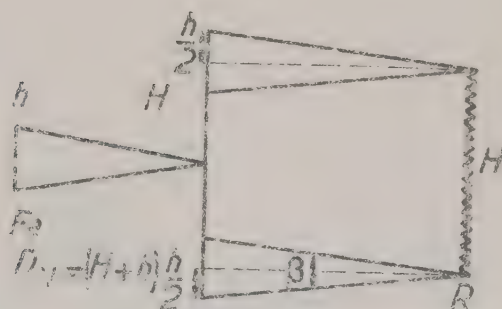


Fig. 12.

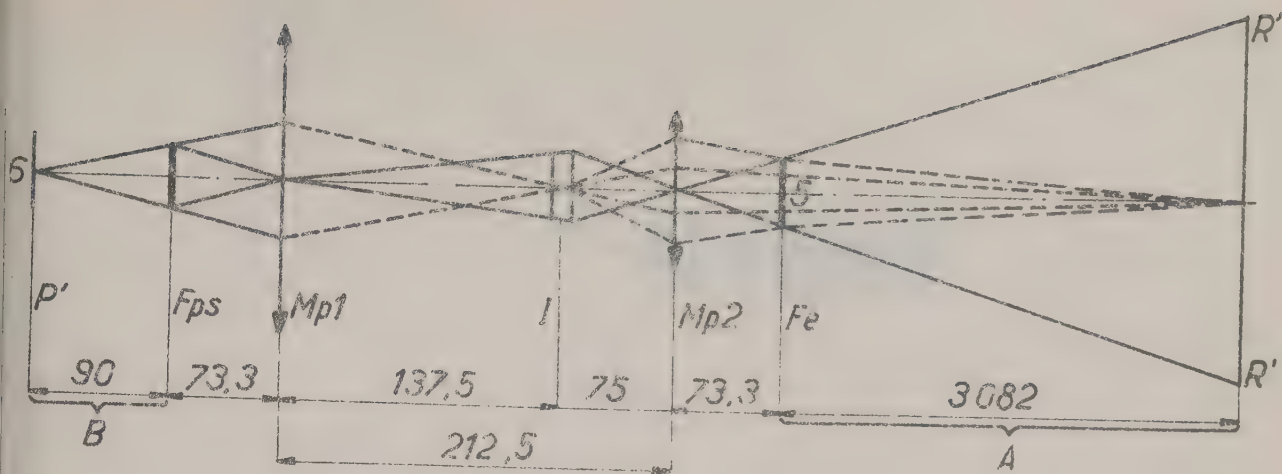


Fig. 13.

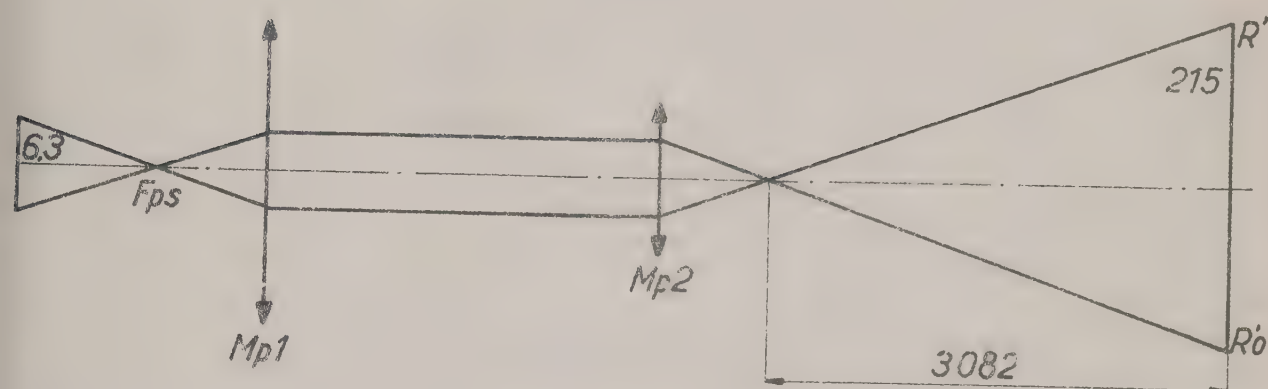


Fig. 14.

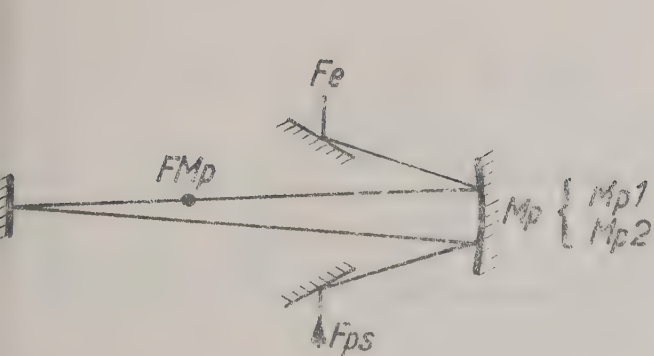


Fig. 15.

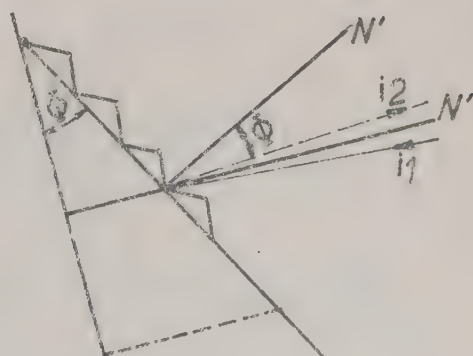
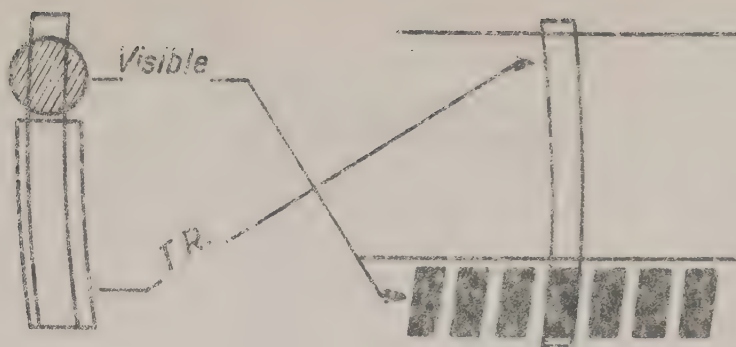
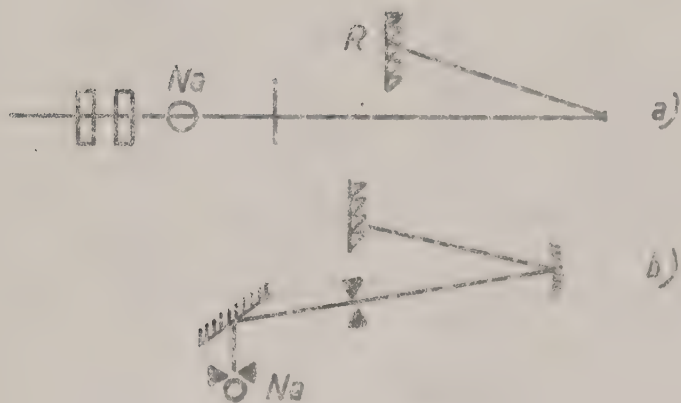


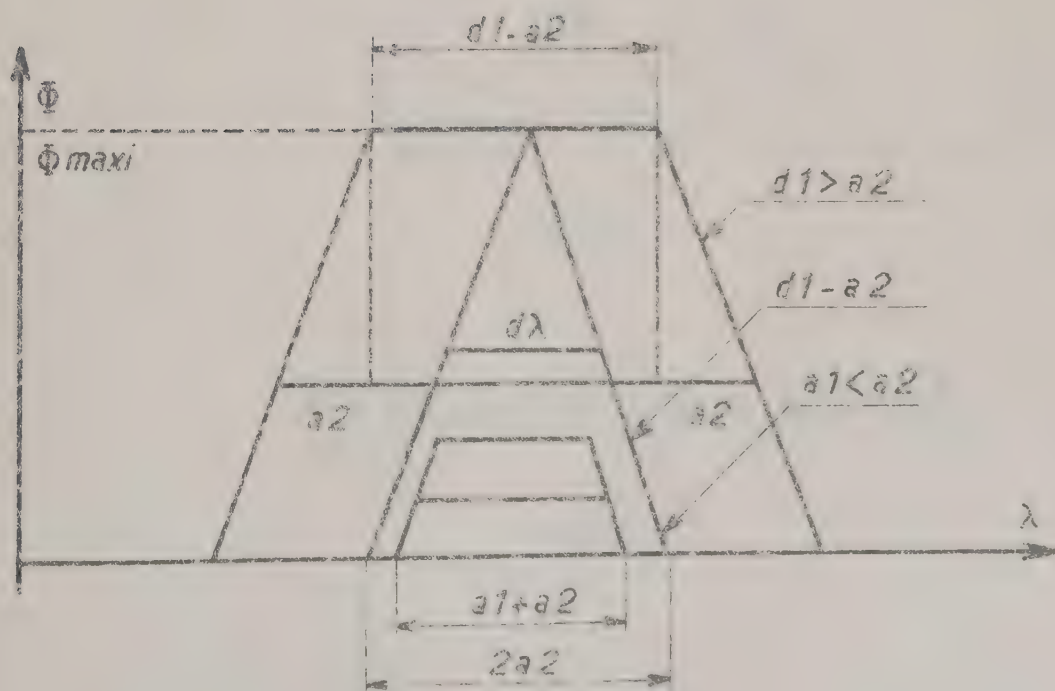
Fig. 16.



- Fig. 17 -

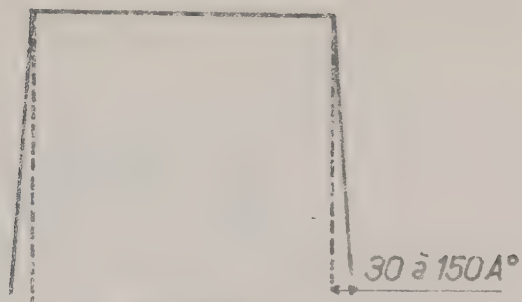


- Fig. 18 -

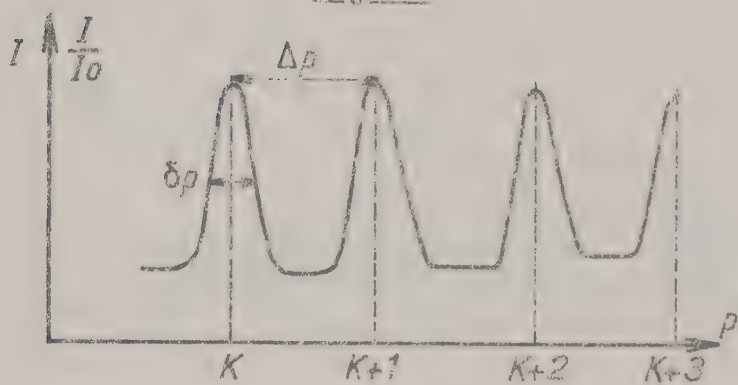


- Fig. 19 -

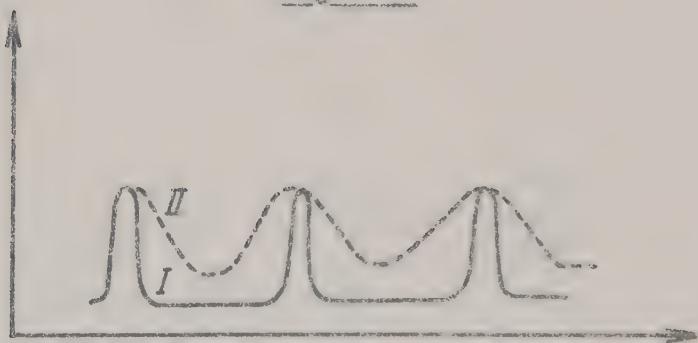
3000 Å 6^e ordre



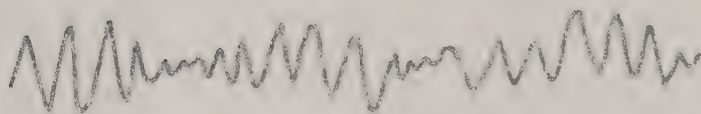
- Fig. 20 -



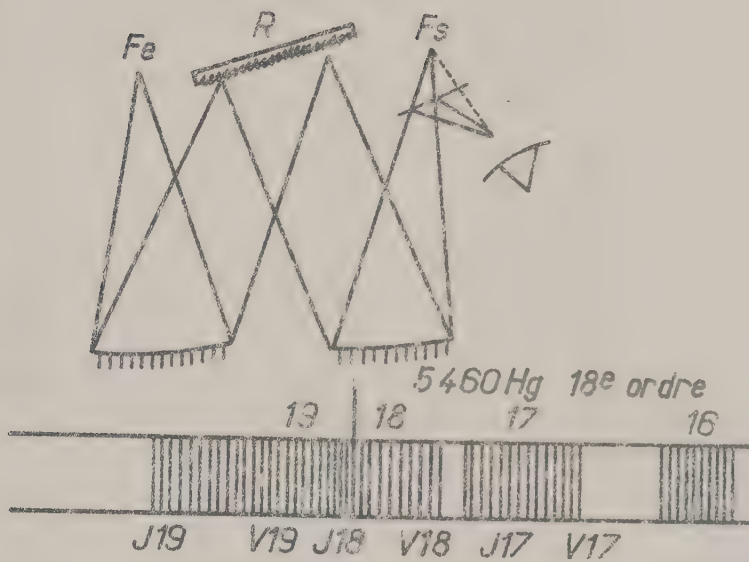
- Fig. 21 -



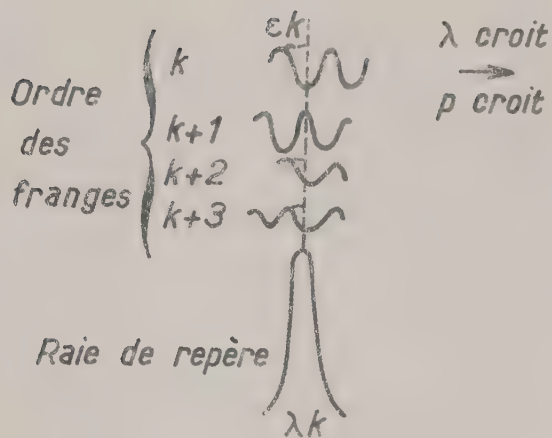
- Fig. 22 -



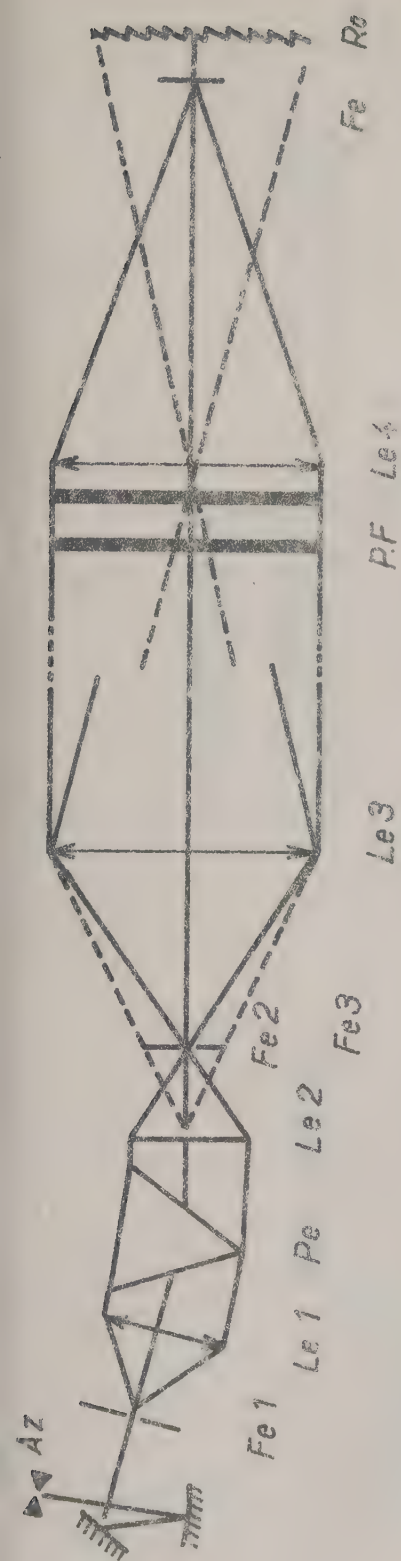
- Fig. 23 -



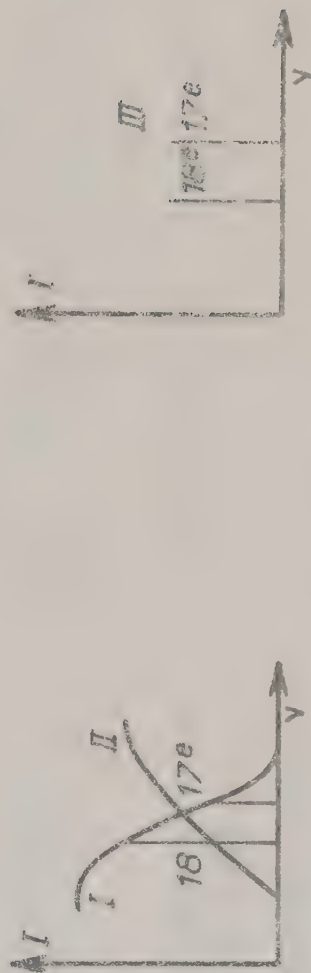
- Fig. 24 -



- Fig. 25 -



-Fig 26-



I: Sensibilité du détecteur
 II: Sensibilité du filtre
 III: Elongation enregistrée

-Fig 27-

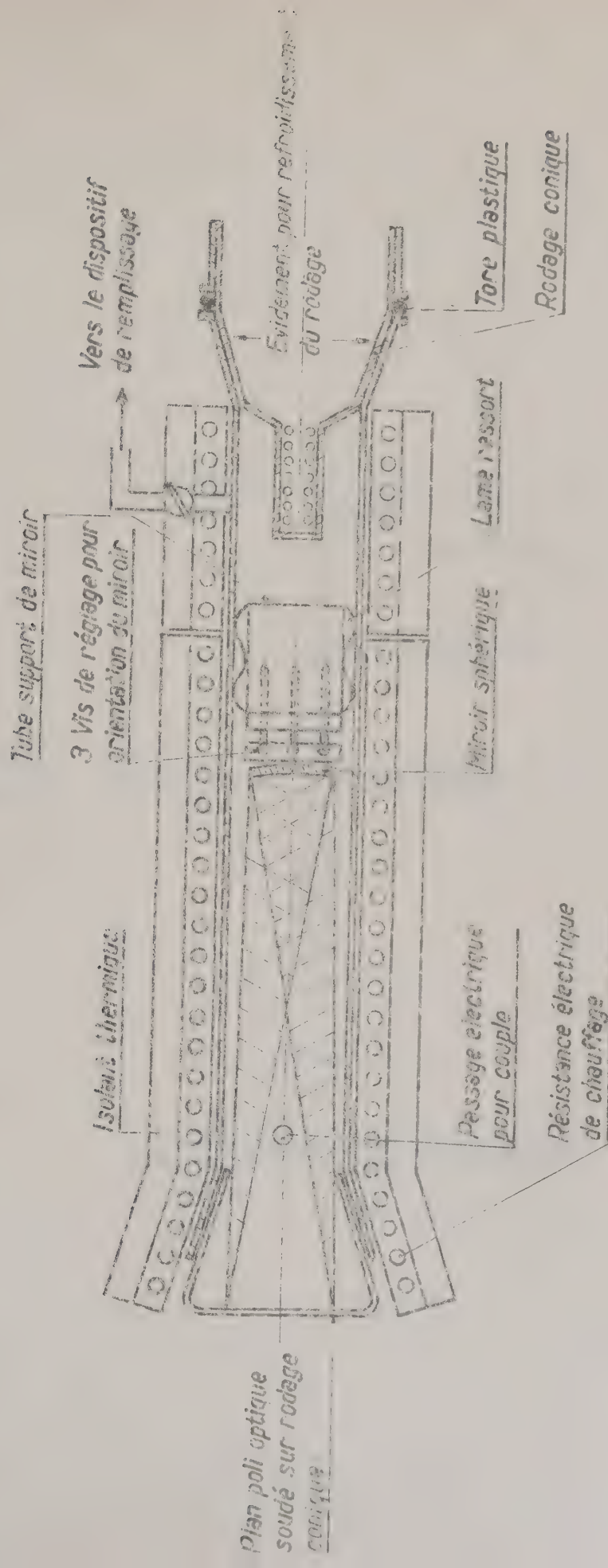


Fig.28_CUVE D'ABSORPTION A MIROIR INTERIEUR

-Tirage optique maximum 1 mètre - Chauffage par résistance puissance 1000 watts ...

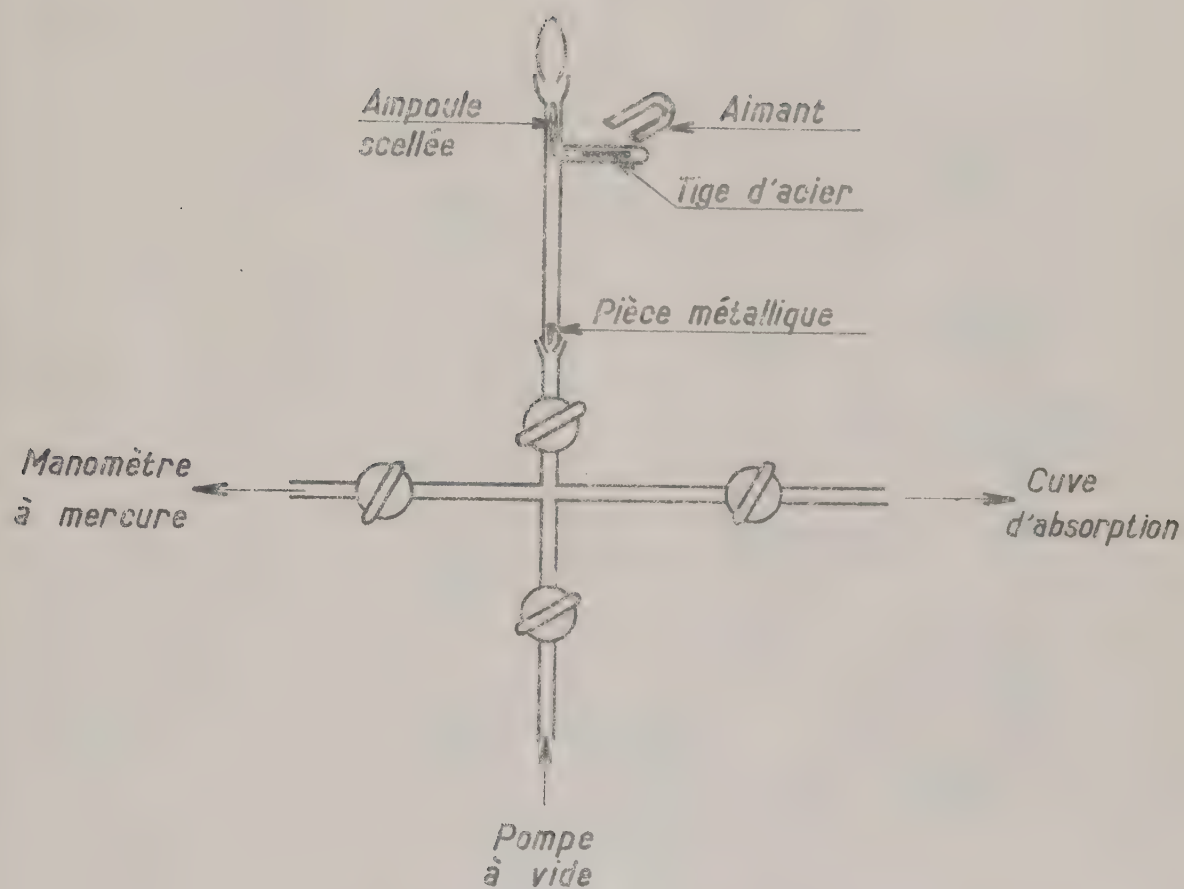


Fig. 29. DISPOSITIF DE REMPLISSAGE

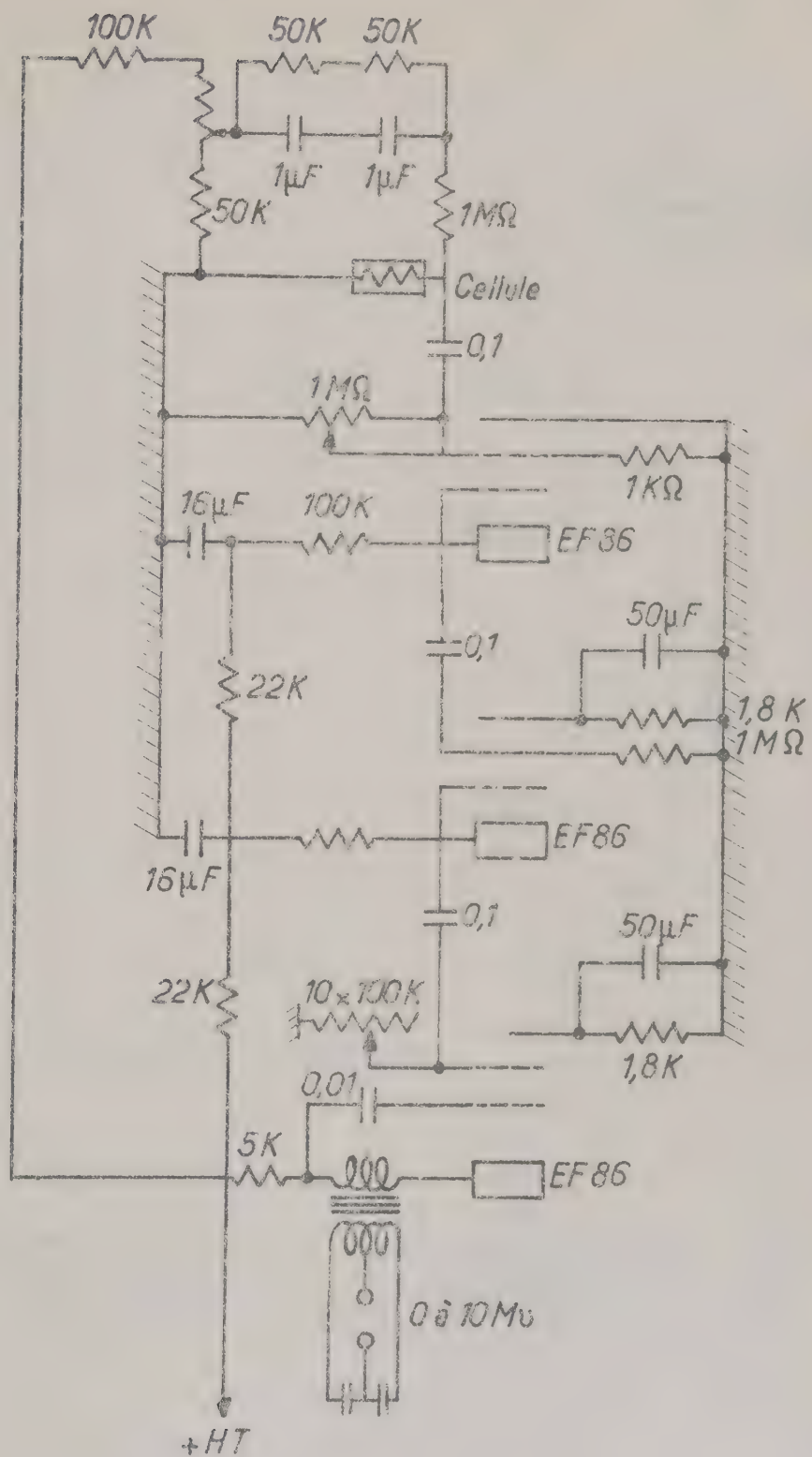


Fig.30. AMPLIFICATEUR POUR CELLULE SPb

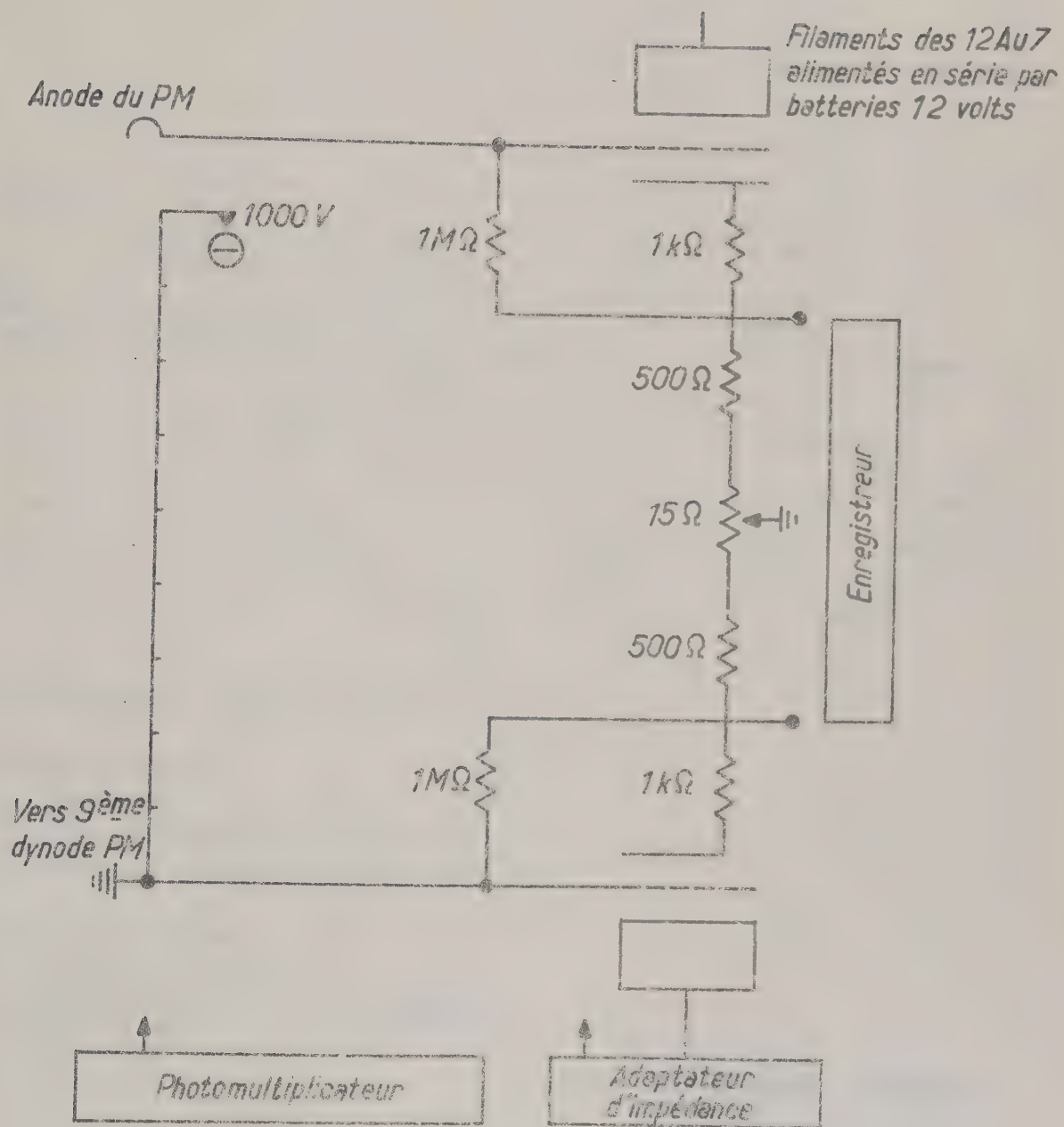
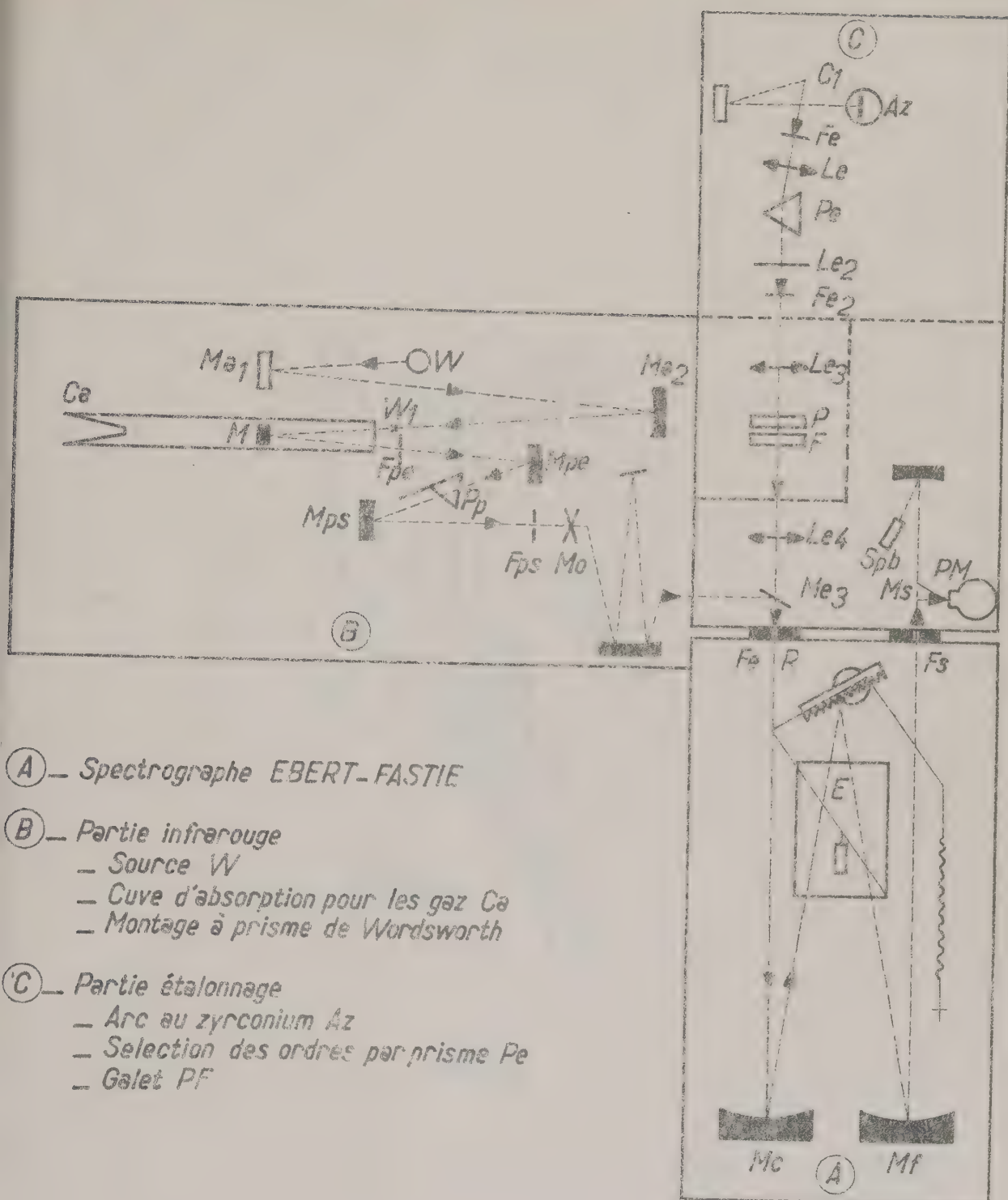


Fig. 31-



- (A) — Spectrographe EBERT-FASTIE
 — Arc au zirconium Az
 — Selection des ordres par prisme Pe
 — Galet PF
- (B) — Partie infrarouge
 — Source W
 — Cuve d'absorption pour les gaz Ca
 — Montage à prisme de Wordsworth
- (C) — Partie étalonnage
 — Arc au zirconium Az
 — Selection des ordres par prisme Pe
 — Galet PF

Fig. 32

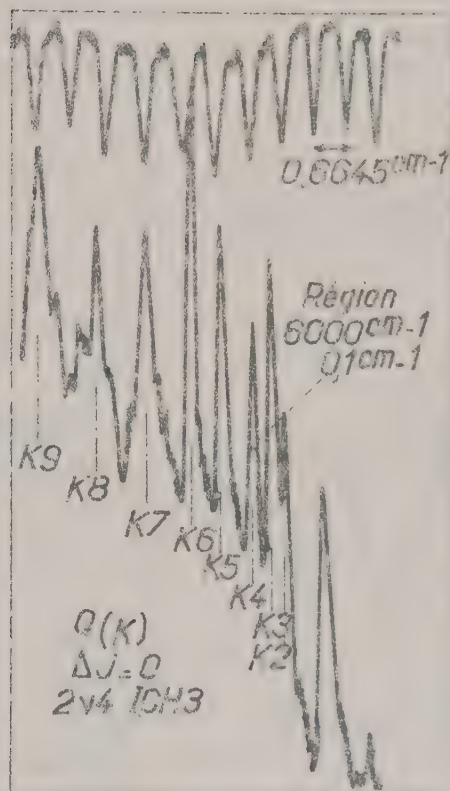
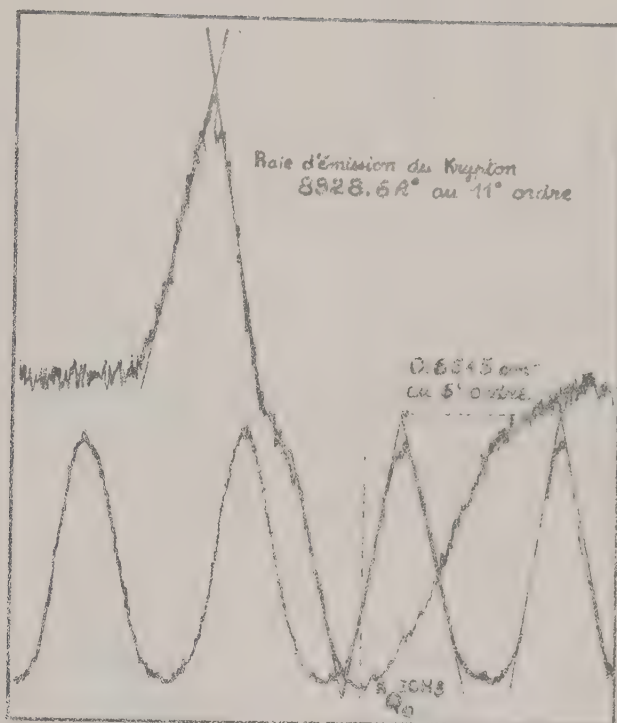
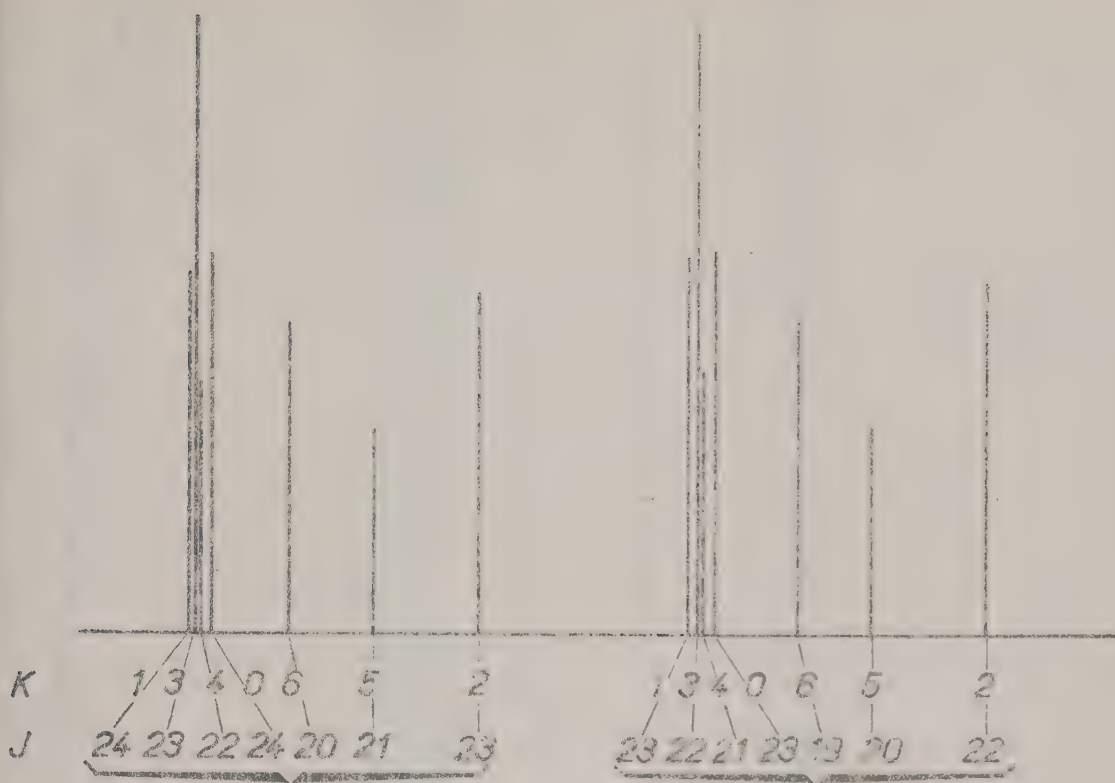


Fig. 33.

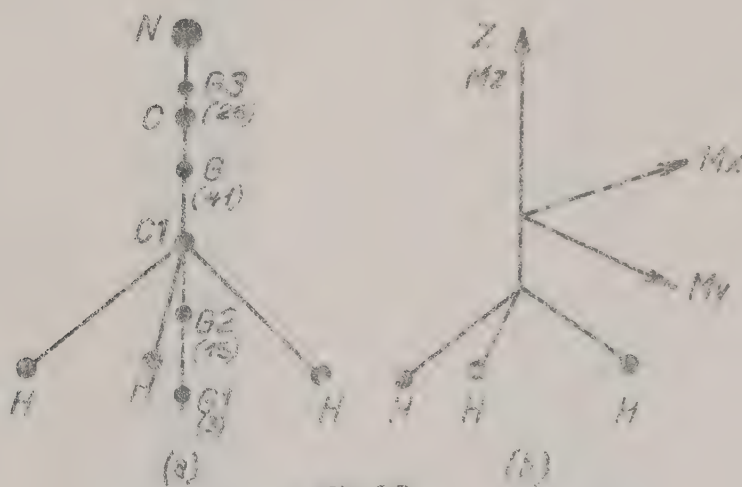


- Fig 34 -

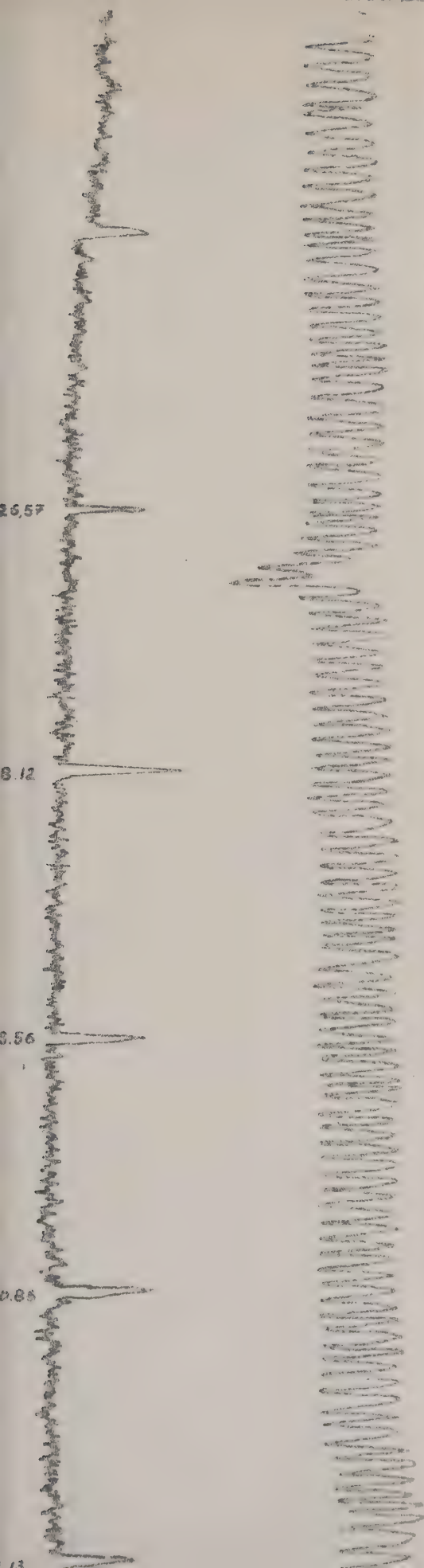


- Fig. 35 - STRUCTURE DE DEUX "RAIES" J SUCCESSIVES

L'intensité d'une "raie" J observée est la somme des intensités indiquées dans l'accolade



- Fig. 36

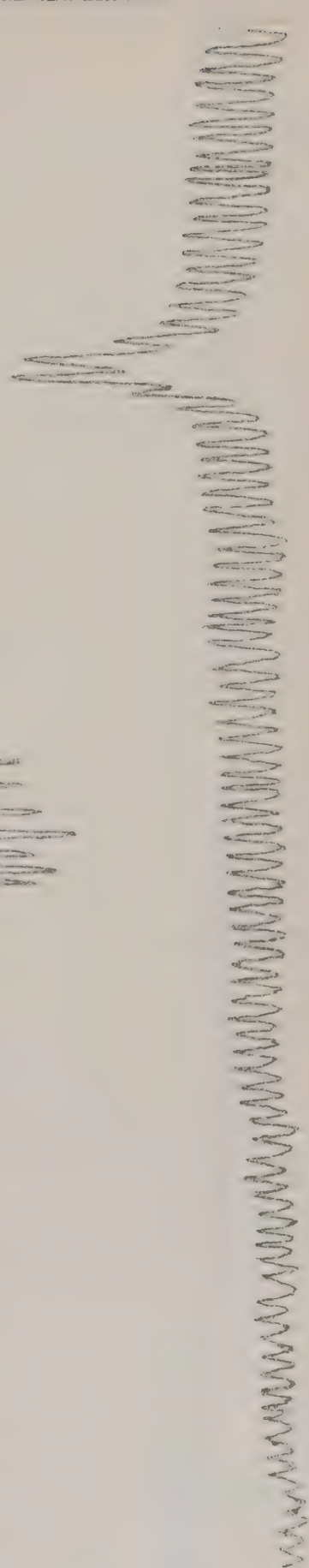


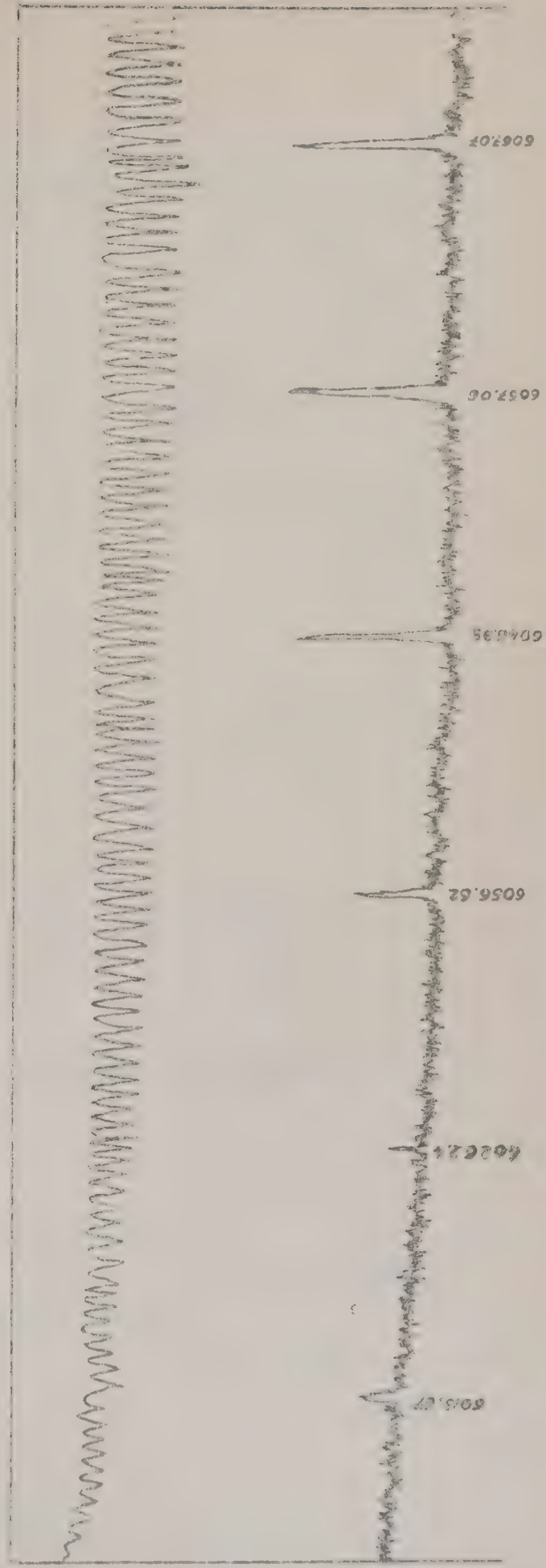
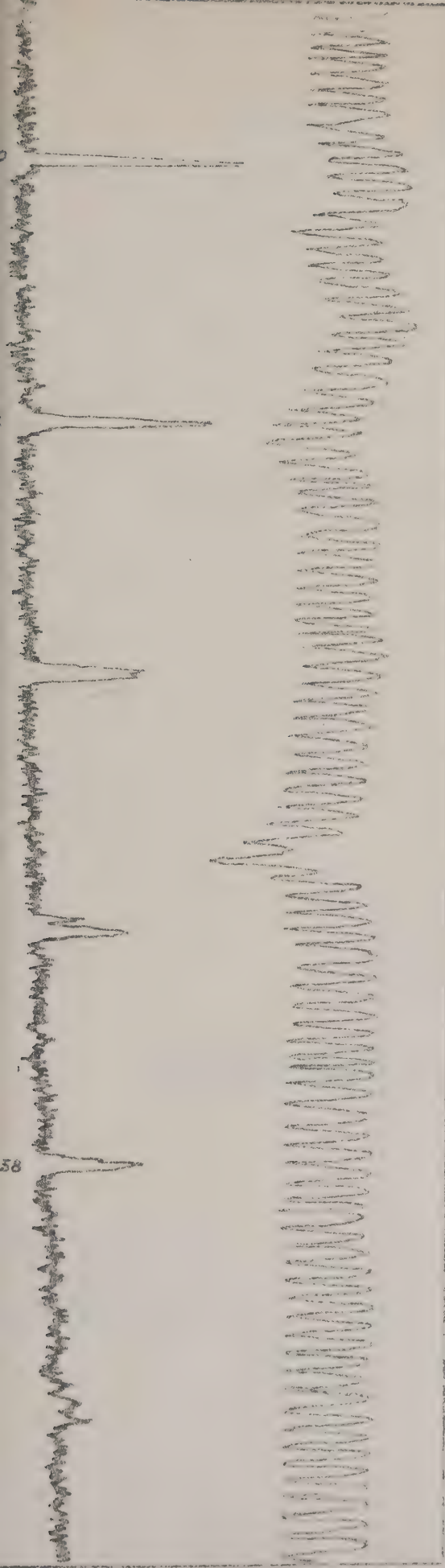
5978.13

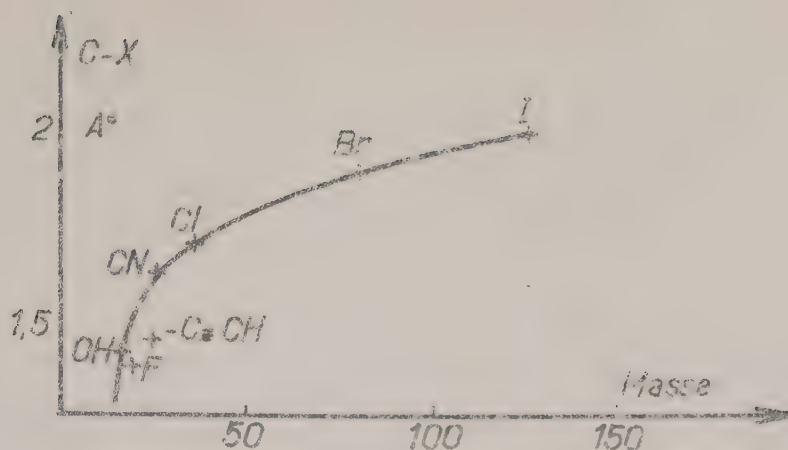
5963.20

6015.67

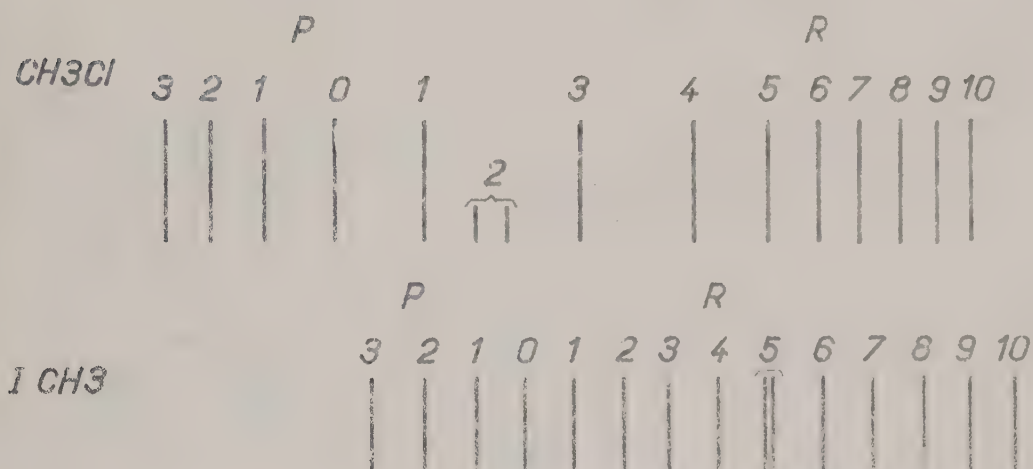
6020.14



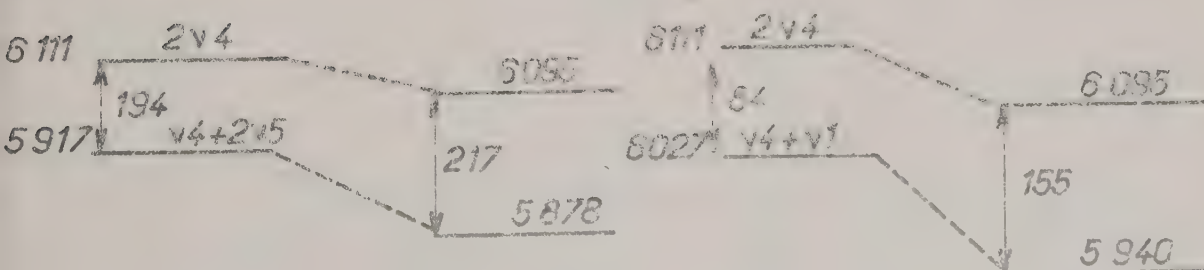




- Fig. 39 - Distance C-X en fonction de la masse du motif X



- Fig. 40. RÉPARTITION SCHEMATIQUE DES PERTURBATIONS



- Fig. 41 -

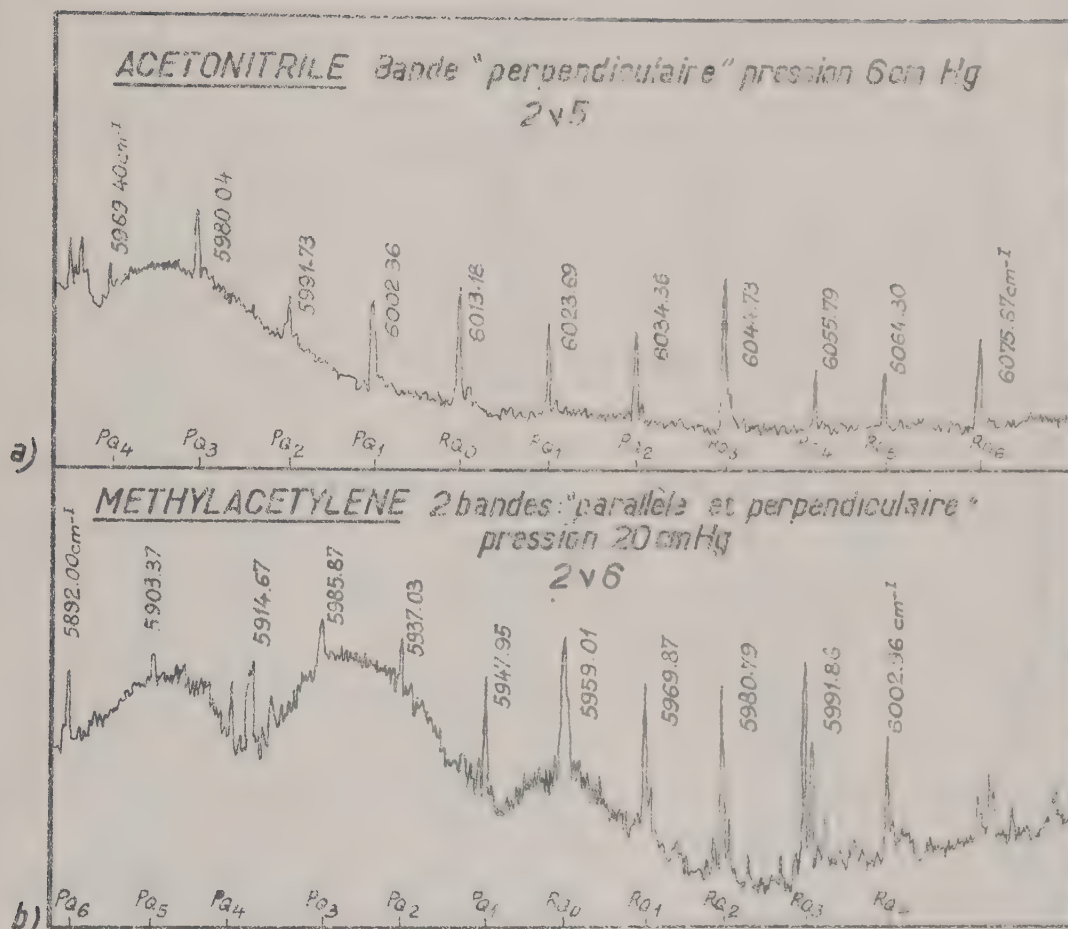


Fig. 42

Fig. 43a

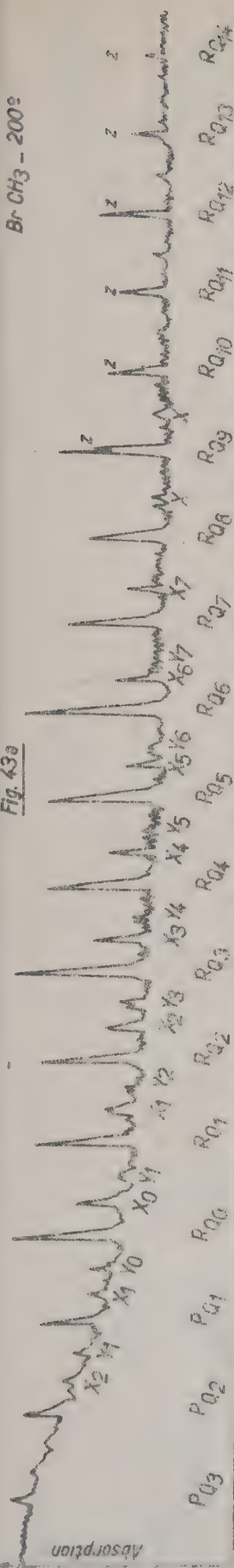


Fig. 43b

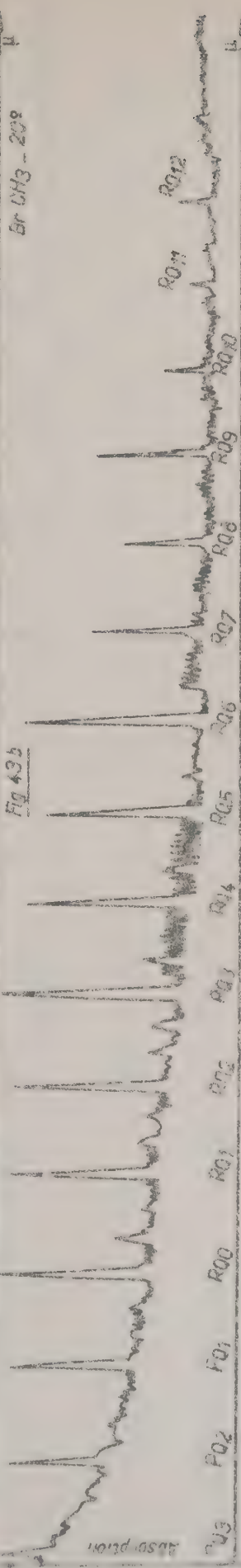


Fig. 44a



Fig. 44b

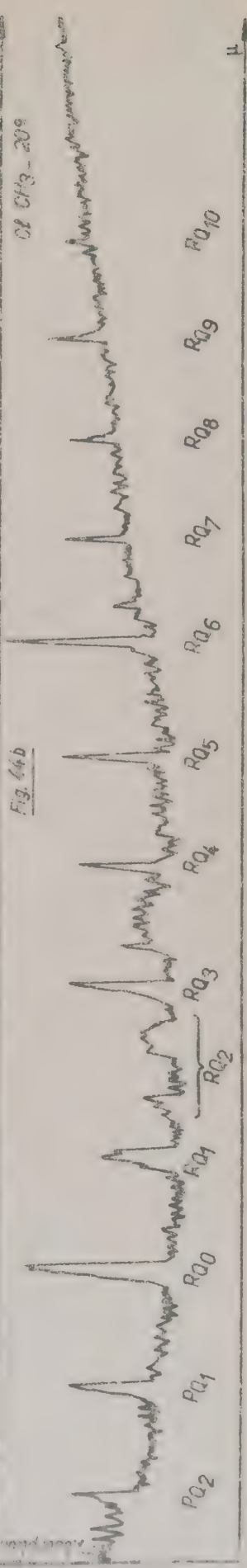


Fig. 45a-

I CH₃ - 200°C

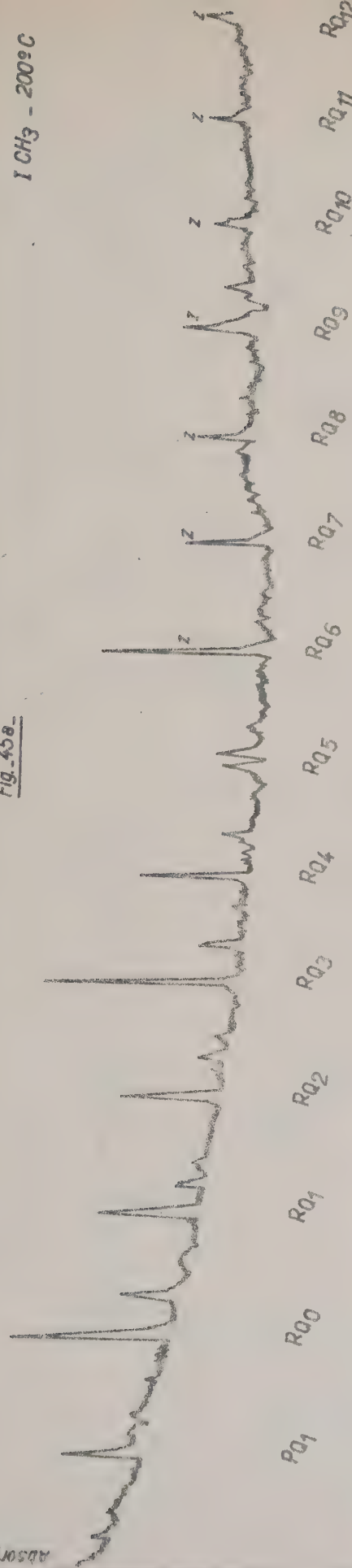
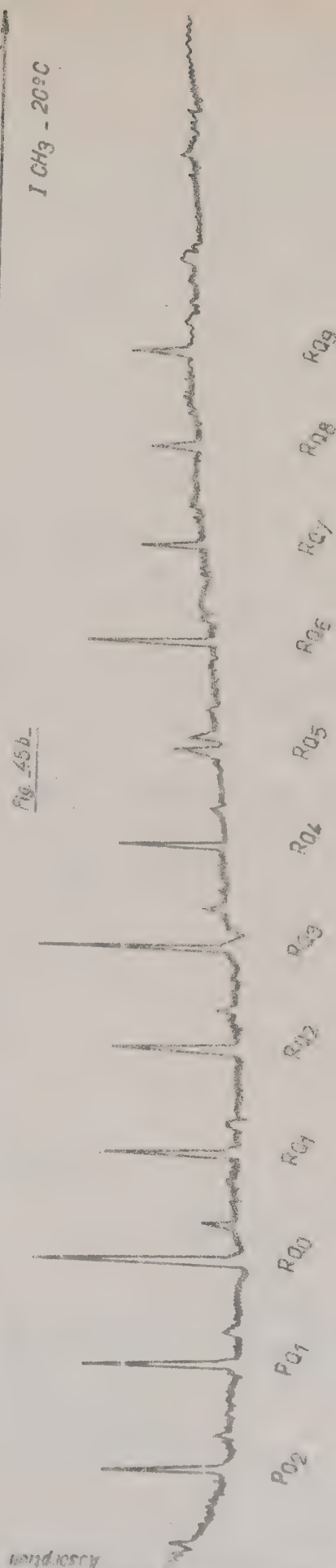
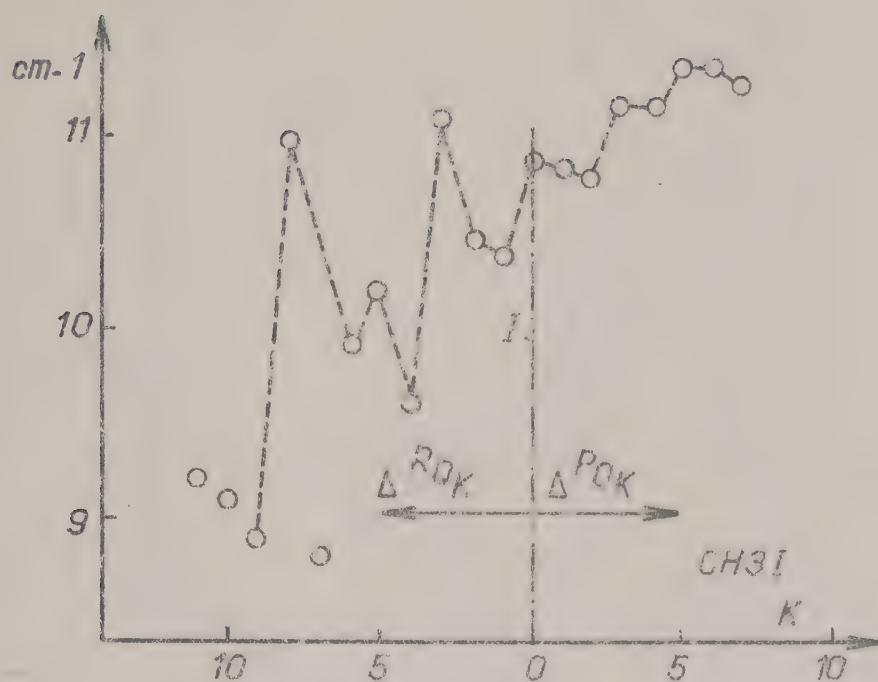


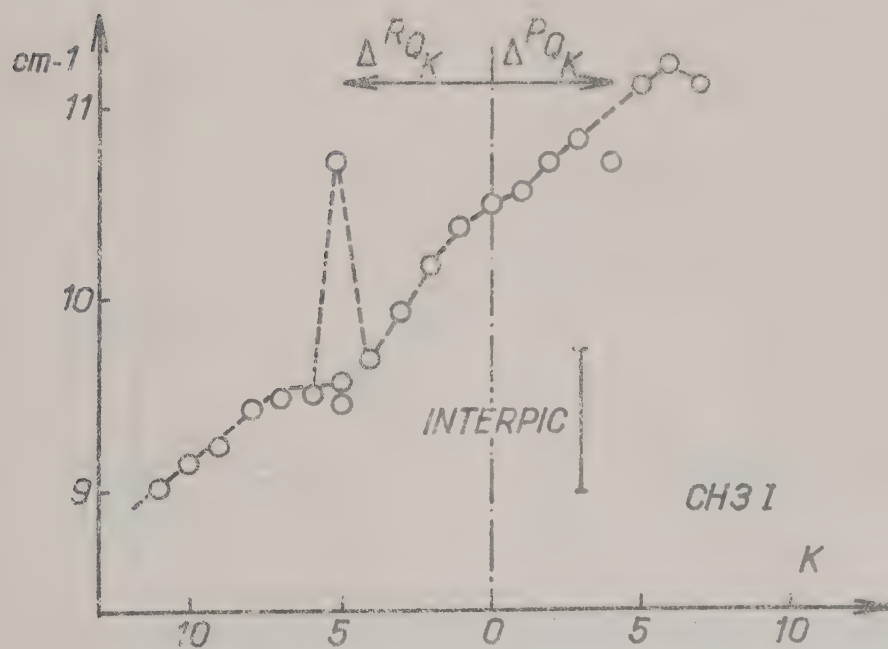
Fig. 45b-

I CH₃ - 200°C





-Fig. 46-
(d'après chem. Phys. 21-1953 p.1358)



-Fig.47-
(d'après nos mesures)

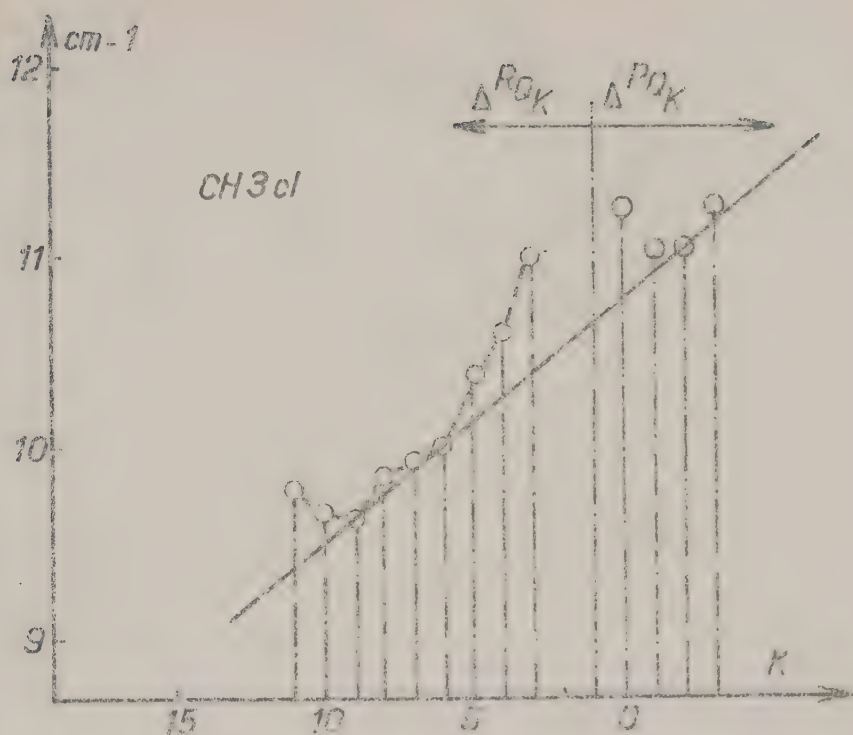


Fig. 48.

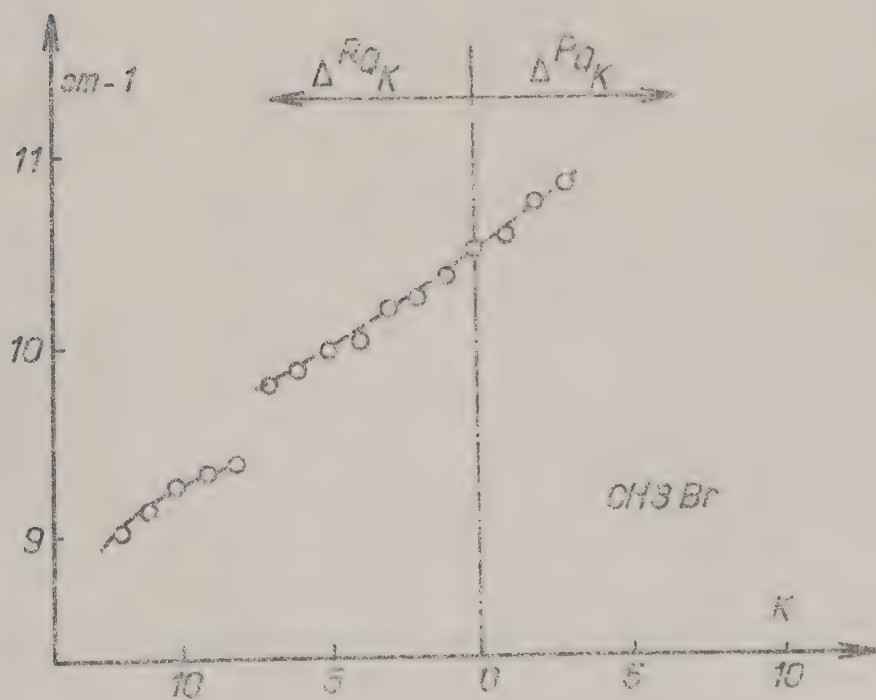
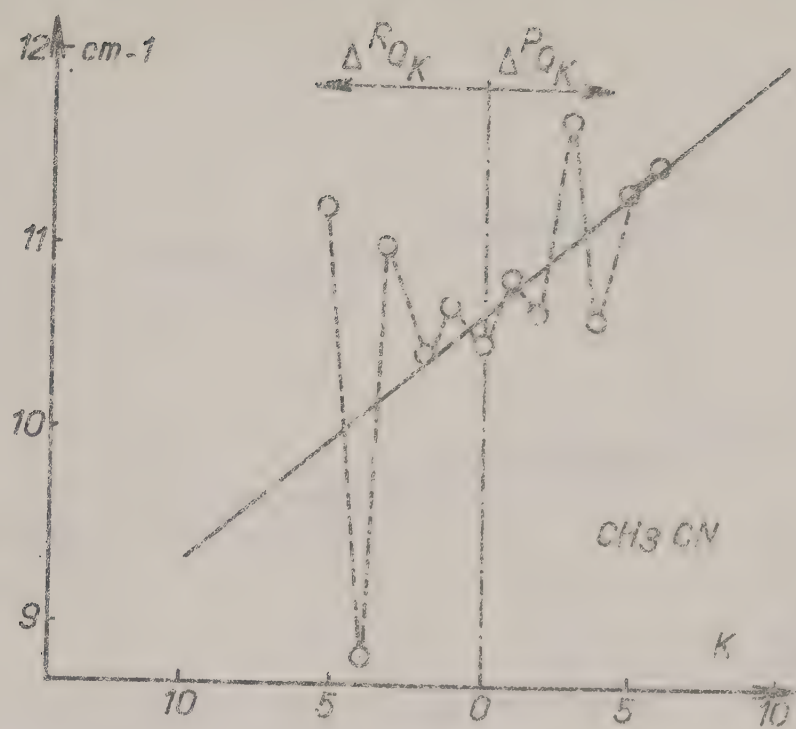
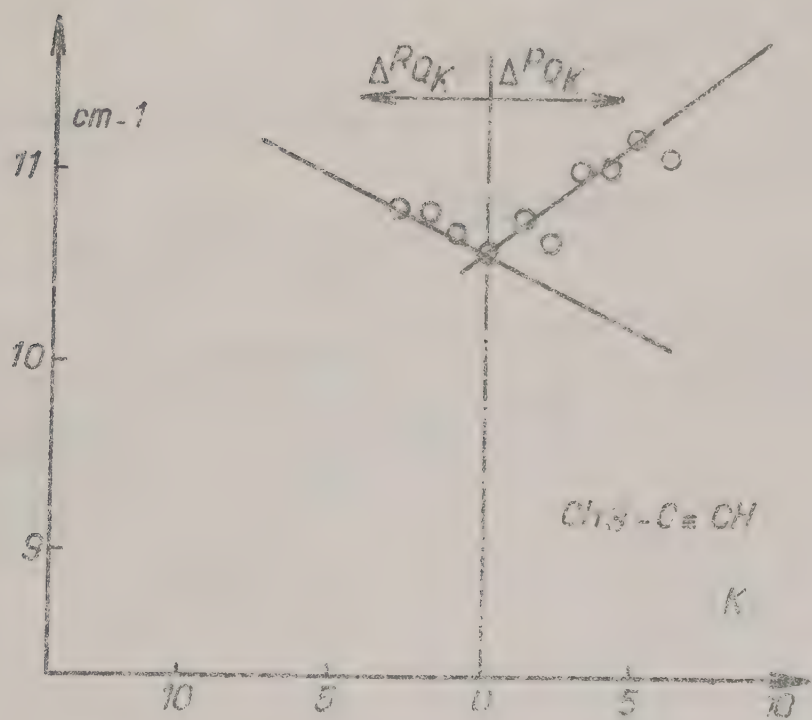


Fig. 49.



-Fig. 50-



-Fig. 51-

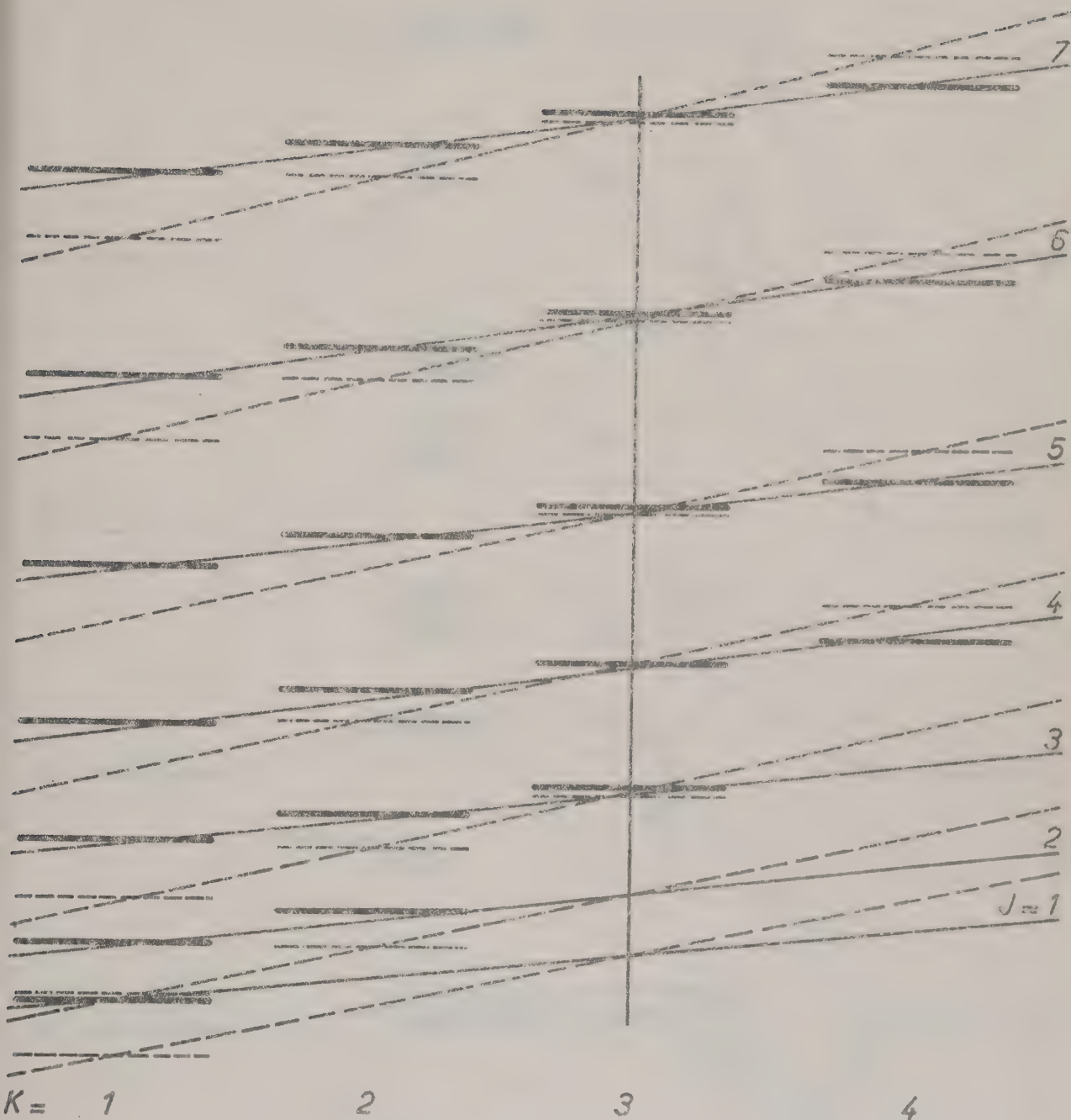


Fig. 52.

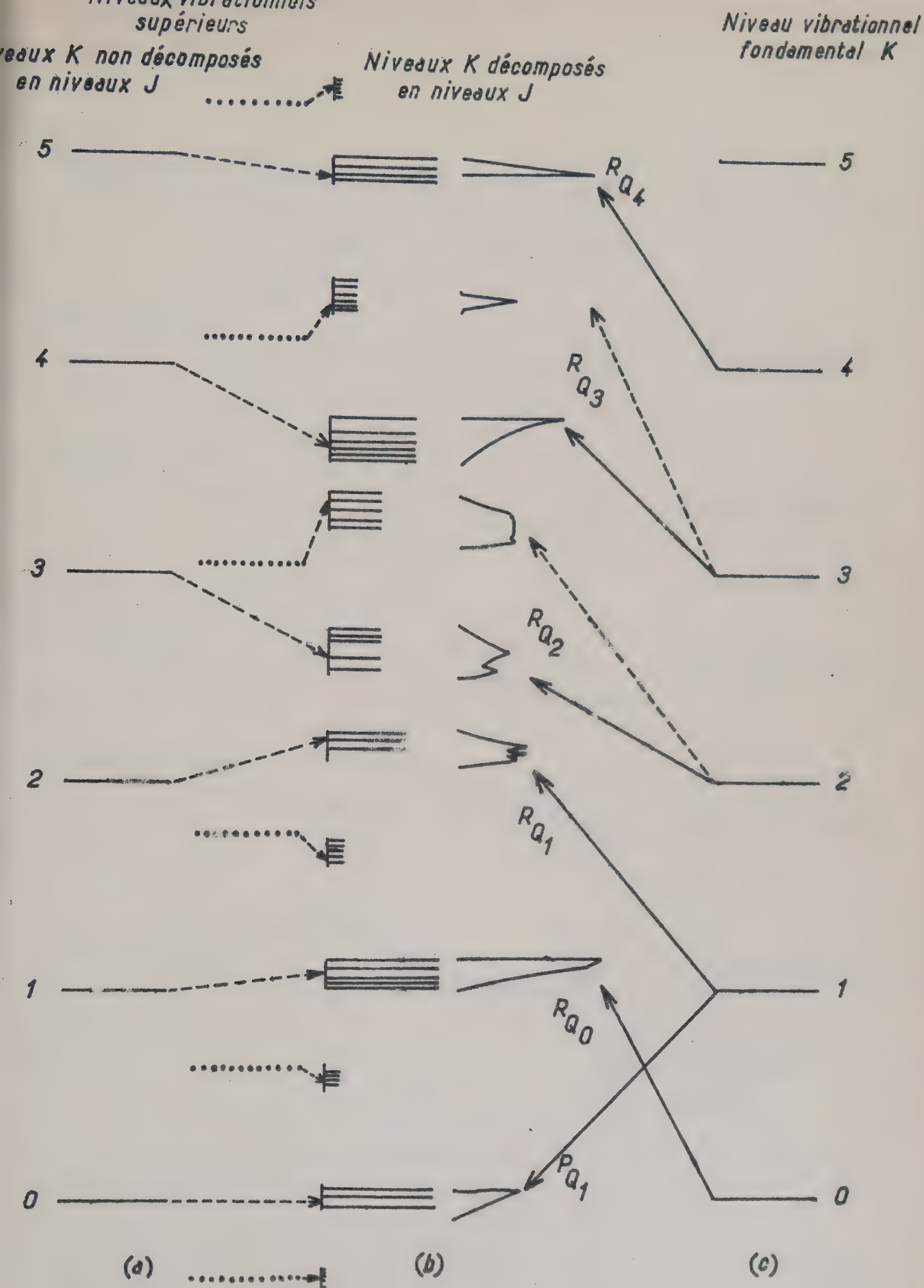
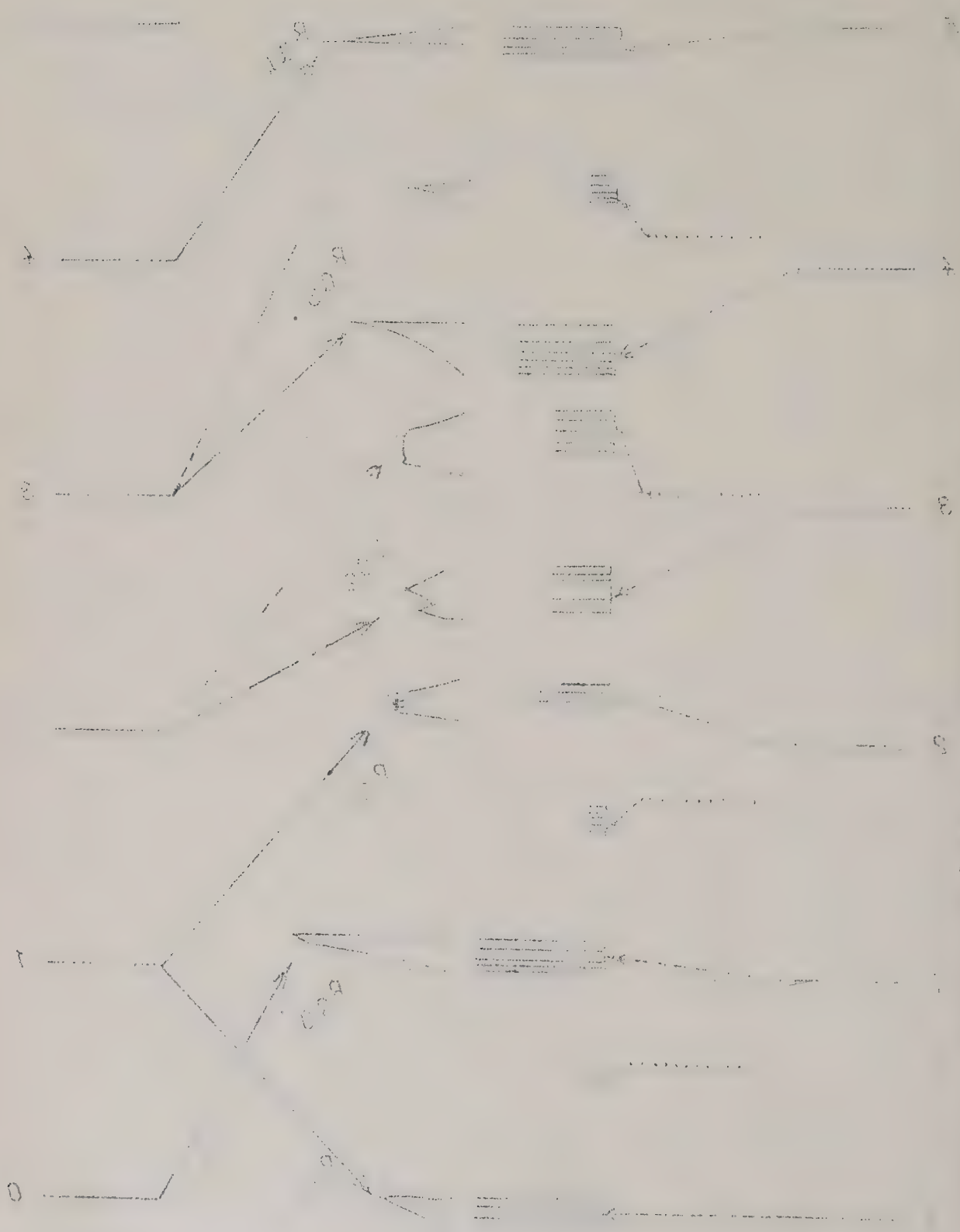
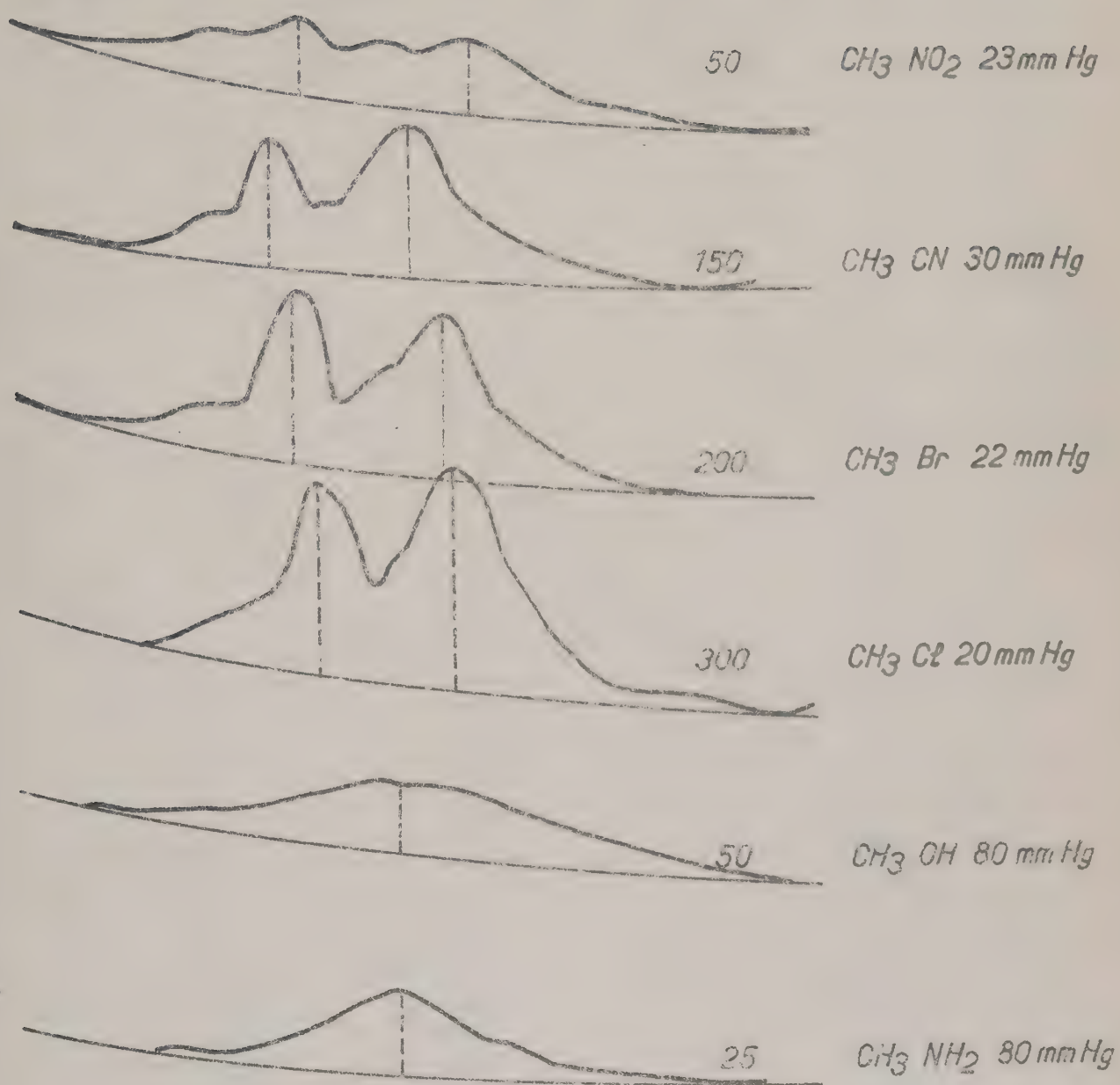


Fig.-53



(a)

(b)



Région 6000 cm^{-1}
Etat gazeux

Fig. 54

Absorption

σ

CH₃ CN
30 mm Hg

CH₃ Cl
30 mm Hg

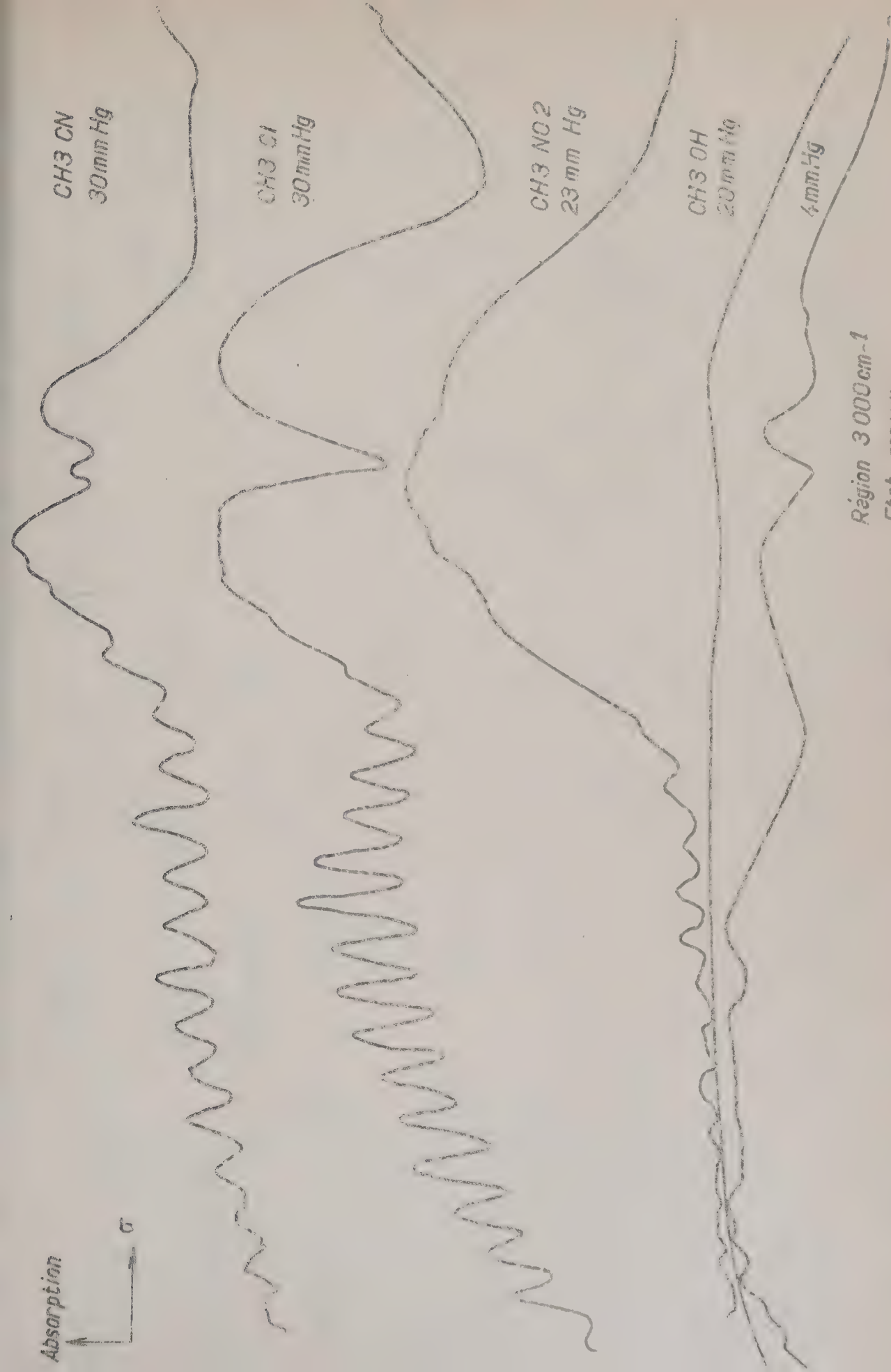
CH₃ NO₂
23 mm Hg

CH₃ OH
20 mm Hg

4 mm Hg

Région 3000 cm⁻¹
Etat gazeux

Fig. 55.



ÉTUDIÉES A PARTIR DES VIBRATIONS DU MÉTHANE

CH ₄		v4 f(2) 1306	v2(e) 1525	v1(a1) 2914	v3 f(2) 3020
CH ₃ X (ClBrI)		v5(a1) v6(e)	v2(a1) CH ₃	v1(a1) C-H	v4(e)
CH ₃ CN	v8(e) 350	v4(e1) 918	v7(e) 1724	v2(a1) CH ₃	v5(e) 2909
		v3(a1) 1978	R	v5(e) 1440	RetIR. 35-0,068
		v6(e) 1448		R	3305
CH ₃ -C≡CH	C≡C-C v1(e) 336	C≡C-H v8(e) 643	v5(a1) 930	v4(a1) 1352	v6(e) 2994
		v7(e) 1448			35=0,074
CH ₃ OH		v3(a1) 1477	v6(e) 1455	v2(a1) 2844	v5(a1) 2977
		v5A 1430	v5C 1473	v3A 2820	v2C 2961
CH ₃ NH ₂		v5 1413	v6 1449	v3 3048	v2 2965
CH ₃ NO ₂					

- Fig. 56 -

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

“ ALDÉHYDES ET CÉTONES EN RÉSONANCE
MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ”

Vu et approuvé :

Paris, le 3 Avril 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

